

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2019

Bc. Zuzana Petříčková



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

MATERIÁLOVÝ TISK OZONOVÝCH DOZIMETRŮ

MATERIAL PRINTING OF OZONE DOSIMETERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Zuzana Petříčková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1280/2018
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Zuzana Petříčková**
Studijní program: Chemie pro medicínské aplikace
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **prof. Ing. Michal Veselý, CSc.**
Akademický rok: 2018/19

Název diplomové práce:

Materiálový tisk ozonových dozimetrů

Zadání diplomové práce:

1. Připravte literární rešerši o měření ozonu a ozonových dozimetrech.
2. Připravte tiskové formulace směsí s dvěma různými barvivy a optimalizujte je pro vizuální detekovatelnost.
3. Připravte dozimetry tiskem sítotiskovou technikou a proveďte jejich kalibraci.
4. Zpracujte pokyny pro kontrolu kvality tisku, měření rychlosti reakce na ozon a skladovatelnosti dozimetrů.

Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Zuzana Petříčková
student(ka)

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce popisuje různé způsoby měření ozonu a shrnuje současný stav poznání v oblasti jednorázových tištěných ozonových dozimetrů. Práce dále řeší barviva, která mají potenciál pro vytvoření ozonového dozimetru. Na základě těchto teoretických poznatků byly vytvořeny dozimetry s dvěma různými barvivy. Dozimetry byly postupně kalibrovány pro sítotiskovou metodu a optimalizovány z hlediska vizuální detekovatelnosti a citlivosti vůči ozonu. Připravované vzorky byly exponovány ozonem a zkoumala se jejich barevná odezva na ozon. Byly provedeny testy stability, aby se zjistily vhodné podmínky pro jejich skladování.

Klíčová slova

Ozonový dozimetr, ozon, degradace barviv, sítotisk, optimalizace

ABSTRACT

This study presents various methods of measuring ozone and consolidates current state of knowledge in the field of disposable printed ozone dosimeters. The paper also identifies prospective dyes for preparation of ozone dosimeters available on the market. Information gathered from literature review was used to prepare dosimeters based on two different dyes. These were calibrated for screen printing technology and their sensitivity to ozone was optimized to achieve visual detectability. Prepared samples were observed and studied while being exposed to ozone. Then, long term mechanical and chemical properties of these were tested in order to identify appropriate conditions for storage.

Key words:

Ozone dosimeter, ozone, degradation of dyes, screen printing, optimization

PETRÍČKOVÁ, Zuzana. *Materiálový tisk ozonových dozimetrů* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116144>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Michal Veselý.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování

Ráda bych tímto poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce prof. Ing. Michalu Veselému, CSc., za jeho čas, odborné vedení, cenné rady a vstřícnost. Poděkování také patří celému skvělému kolektivu laboratoře 3078. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat celé mojí rodině, která mě při studiu plně podporovala.

1	ÚVOD.....	7
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1	Měření ozonu	8
2.1.1	Absorpční spektrofotometrie	8
2.1.2	Měření ozonu pomocí chemiluminiscence	9
2.1.3	Měření ozonu pomocí fluorescence	10
2.1.4	Elektrochemické metody	10
2.1.5	Jodometrické stanovení ozonu	12
2.2	Ozonolýza barviv.....	12
2.2.1	Trifenylmethanová barviva	13
2.2.2	Azobarviva	17
2.2.3	Indigová barviva	18
2.2.4	Antrachinonová barviva	18
2.3	Ozonové dozimetry	20
2.3.1	Studie pasivních dozimetrů na měření ozonu	20
2.3.2	Komerčně prodávané pasivní detektory na měření ozonu	23
2.4	Materiálový tisk.....	25
2.4.1	Klasické tiskové techniky s tiskovou formou	25
2.4.1.1	Ofsetový tisk	25
2.4.1.2	Flexotisk.....	26
2.4.1.3	Hlubotisk.....	27
2.4.1.4	Tamponový tisk.....	27
2.4.1.5	Sítotisk	28
2.4.2	Digitální tiskové techniky bez formy	30
2.4.2.1	Injektový tisk.....	30
2.4.3	Ovrstvovací technologie	31
2.4.3.1	Dip-coating.....	31
2.4.3.2	Spin-coating	32
2.4.3.3	Roll-to-roll	33
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	34
3.1	Použité zařízení, chemikálie a software.....	34
3.2	Příprava kompozic dozimetru s Brilliant green	35
3.2.1	Příprava kompozic s roztokem polymeru CH.....	35
3.2.2	Příprava kompozic s roztokem polymeru F	35
3.3	Příprava kompozic dozimetru s Krystalovou violetí.....	36
3.4	Příprava kompozic dozimetru s Orange I.....	38
3.4.1	Příprava kompozice s roztokem polymeru F	38
3.4.2	Příprava kompozice s roztokem polymeru E	38
3.5	Tisk připravených kompozic	39
3.5.1	Natažení kompozic pomocí pravítka dle Bakera	39
3.5.2	Tisk kompozic metodou sítotisku	39
3.6	Měření spekter a barevné změny vzorků	40
3.6.1	Zpracování dat ze spektrofotometru	40

3.7	Expozice ozonem.....	41
3.7.1	Výpočet dávky ozonu	42
3.8	Testy stárnutí připravovaných dozimetrů	43
3.8.1	Teplotní test (Arrheniův temnostní test stability)	43
3.8.2	Test stárnutí slunečním zářením v Q-SUN	45
3.8.3	Test stárnutí interiérovým osvětlením pomocí LED zdroje.....	45
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	46
4.1	Výběr barviva a látek potřebných pro vytvoření dozimetru	46
4.2	Ozonový dozimetr s barvivem Brilliantgreen.....	47
4.2.1	Vyhodnocení kompozice s roztokem polymeru CH.....	48
4.2.2	Vyhodnocení kompozice s roztokem polymeru F	48
4.2.3	Vliv pH na reakci	51
4.3	Ozonový dozimetr s barvivem Krystalová violet'.....	52
4.3.1	Vyhodnocení kompozice s roztokem polymeru CH.....	52
4.3.2	Vyhodnocení kompozice s roztokem polymeru F	53
4.3.3	Vliv kalibračního činidla C na reakci	53
4.3.4	Vliv pH na reakci	56
4.4	Ozonový dozimetr s barvivem Orange I	56
4.4.1	Vyhodnocení kompozice s roztokem polymeru F	57
4.4.2	Vyhodnocení kompozice s roztokem polymeru E	57
4.5	Vyhodnocení testů stárnutí a podmínek na skladovatelnost dozimetru	58
4.5.1	Vyhodnocení teplotního, Arrheniova testu	58
4.5.2	Vyhodnocení ozařovaných vzorků ve sluneční komoře Q-SUN.....	62
4.5.3	Vyhodnocení ozařovaných vzorků LED svítidlem.....	63
4.6	Postup testování připravených dozimetrů	64
4.7	Funkční dozimetr	66
5	ZÁVĚR	67
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	68
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	71

1 ÚVOD

Vedle existenčně důležitého stratosférického ozonu chránícího nás před škodlivým ultrafialovým zářením se v dnešní době můžeme setkat i s ozonem troposférickým vyskytujícím se v přízemní části atmosféry. Přízemní ozon je sekundární polutant, který nemá svůj vlastní emisní zdroj, ale vzniká fotochemickou reakcí těkavých organických sloučenin (VOC_s) a oxidů dusíků (NO_x). Tvoří se například při spalování fosilních paliv, z automobilového provozu či průmyslu. Tento druh ozonu je toxický a důsledkem jeho vysokých koncentrací mohou vznikat pro člověka různé zdravotní komplikace. Mezi tyto komplikace patří bolest hlavy, pálení očí, astma, plicní edémy či záněty průdušek. Má negativní dopad nejen na člověka, ale i na materiály, kdy příkladem může být blednutí fotografií či obrazů. Rostlinám vysoká koncentrace přízemního ozonu způsobuje černání listů, což může mít za následek snížení fotosyntetické aktivity.

Z těchto důvodů je potřebné koncentraci přízemního ozonu monitorovat. Většina monitorovacích zařízení je však drahá a pro běžného uživatele nedostupná. Proto je potřeba najít jednoduchý a levný způsob měření. Velice jednoduchým způsobem je měření koncentrace pomocí opto-chemických ozonových senzorů, které změni barvu po expozici ozonem. Změna barvy pak indikuje koncentraci ozonu, kterou lze ověřit pomocí barevné škály, takzvaného etalonu, kde každé barvě přísluší určená koncentrace.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Měření ozonu

V současnosti existuje mnoho metod pro měření koncentrace ozonu, jelikož se ozon hojně využívá v průmyslu. Využití nachází jako sterilizační činidlo proti bakteriím a virům, na čištění vody, vzduchu či pro sterilizaci prostředí balených potravin. Pro tyto aplikace se požaduje přesné a levné určení koncentrace. Ozon je však i velice toxická substance, schopná poškodit zdraví člověka, což je opět dalším důvodem k monitorování koncentrace ozonu a vyvíjení nových jednodušších a levných metod.

Metody měření ozonu mohou být založeny na chemiluminiscenci, absorpci UV (ultrafialového), případně VIS (viditelného) záření, elektrochemických metodách, polovodičových systémech, titračních metodách či opto-chemických pasivních senzorech. Každá z těchto metod má své výhody i nevýhody, a proto je důležitý výběr vhodné metody pro různé typy měření.

2.1.1 Absorpční spektrofotometrie

Molekula ozonu absorbuje záření ve čtyřech hlavních pásech. Mezi hlavní pásy se řadí Hartleyho pás (200–310 nm), dále Hugginsův pás (310–375 nm), Chappuisův pás (375–603 nm) a Wulfův pás (700 nm). Absorpční spektrofotometrii tedy můžeme rozdělit na absorpci v UV a VIS oblasti¹.

2.1.1.1 Měření v UV oblasti

Nejpoužívanější metodou pro kontinuální měření ozonu je UV absorpce s použitím nízkotlaké rtuťové výbojky, která z 80 % emituje při 254 nm, což se shoduje s maximem Hartleyho absorpčního pásu. Tento princip je využíván v řadě zařízení charakteristických vysokou citlivostí, jelikož absorpce ozonu je v tomto pásu nejsilnější². Využití úzkého absorpčního pásu UV zdroje může však vést k absorpci dalších molekul, jako je SO₂, NO₂ a dalších organických sloučenin. V takovém případě je nutné přidat další zařízení pro separaci ozonu nebo použít zdroj s širokým nebo laditelným absorpčním spektrem. Při použití rtuťových výbojek může dojít k jejich poškození, což je velice nežádoucí v aplikacích pro potravinový průmysl a čištění vody. Nicméně, díky přesnosti a stabilnímu měření, je tato metoda hojně využívána³.

2.1.1.2 Měření ve VIS oblasti

Bylo testováno i měření ozonu v Chappuisově absorpčním pásu ve VIS oblasti při 600 nm. Absorpce v tomto pásu je však oproti UV absorpci velice nízká, a proto umožňuje měření pouze vysokých koncentrací ozonu. Kvůli své nízké citlivosti nacházejí uplatnění v praxi těžko. Měření ve VIS oblasti může být ovšem použito u levných polovodičových zařízení jako světelný zdroj a u fotodiod jako detektor. Jako příklad světelného zdroje v této oblasti může sloužit oranžová LED dioda s absorpčním píkem v 609 nm. Mezi výhody měření ve viditelné oblasti patří nízká cena a nepřítomnost rtuti³.

2.1.1.3 Výpočet koncentrace

Pro výpočet koncentrace ozonu je používán v obou případech Beer-Lambertův vztah znázorněný rovnicí (1). Měří se absorpce světla při dané vlnové délce v kyvetě s definovanou optickou dráhou (d), kde proudí vzorek plynu. Pro zlepšení citlivosti měření se používají vícenásobné průchodové cely, které znásobí délku optické dráhy. Hodnota molárního absorpčního koeficientu (A) závisí na použité vlnové délce. Pokud měříme v UV oblasti při vlnové délce 254 nm, odpovídá jeho hodnota $3000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ve vztahu I_0 značí světlo jdoucí ze zdroje a I je záření prošlé vzorkem, které je zeslabené ozonem³.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-Acd} \quad (1)$$

Teplota a tlak silně ovlivňují měření, proto je důležité tyto parametry sledovat a zahrnout je do výpočtů. Pro výpočet koncentrace ozonu za standardních podmínek (C_N) využijeme vztah (2). Hodnoty teploty (T_N) a tlaku (P_N) za standardních podmínek jsou: $T_N = 273,15 \text{ K}$ a $P_N = 101,325 \text{ kPa}$. Koncentrace ozonu se uvádí v jednotkách g/Nm^3 . Hodnota G je nastavena při kalibraci zařízení⁴.

$$C_N = \log \frac{I_0}{I} \cdot G \cdot \frac{T}{T_N} \cdot \frac{P_N}{P} \quad (2)$$

2.1.2 Měření ozonu pomocí chemiluminiscence

Chemiluminiscence (CL) může být definovaná jako světelná emise UV, VIS nebo IR záření, produkovaná chemickou reakcí. Při reakci vznikne meziprodukt, nacházející se v excitovaném stavu. Při návratu meziproduktu do své základní energetické hladiny dojde k emisi světla, na kterou využije část své energie. Chemiluminiscenční reakce mohou probíhat v plynné, kapalně i pevné fázi. Kapalná fáze má největší potenciál při analytických stanoveních. Nejčastější jsou však reakce v plynné fázi, nacházející využití v monitorování polutantů v atmosféře, jako je ozon, oxidy dusíku nebo sloučeniny obsahující síru⁵.

2.1.2.1 Stanovení pomocí organických barviv

Jednou z metod pro měření koncentrace ozonu je kontinuální chemiluminiscenční metoda založená na reakci organických barviv s ozonem. Mechanismus těchto reakcí však není zcela vysvětlen. Byly prováděny různé studie s různými barvivy.

Jedním z vhodných barviv pro chemiluminiscenční měření je Rhodamin B nacházející se v roztoku ethanolu a kyseliny gallové, kdy je roztok probubláván ozonem. Kyselina gallová se přidává jako stabilizátor, jelikož je Rhodamin B nestabilní. Bohužel jako u většiny probublávacích systémů je vysoká hladina šumu a dojde tak ke snížení detekčních limitů⁵.

Další studie testovaly barviva Safranin O, Eosin Y, Fluorescein či Methylovou violet, kdy všechna barviva byla v ethylenglykolu. Eosin Y v ethylenglykolu vykazoval nejlepší odezvy, dokonce ještě lepší než Rhodamin B v ethanolu⁶. Dalším vhodným barvivem je Coumarin 47, který je vysoce selektivní, bez interferencí a má rychlou odezvu. Využití v této metodě nachází i Luminol a Indigo karmín, ale u obou byly zaznamenány interference dalších plynů⁵.

2.1.2.2 Stanovení v plynné fázi

Koncentrace ozonu ve vzduchu může být měřena i v plynné fázi skrze chemiluminiscenční reakci ozonu s oxidem dusnatým nebo ethylenem. Jednou z nejpoužívanějších analytických metod pro měření ozonu je chemiluminiscenční reakce ozonu s ethylenem, kdy vznikne excitovaný produkt, který emituje světlo. Intenzita emitovaného světla je měřena při vlnové délce 440 nm. V případě reakce oxidu dusnatého probíhá měření při vlnové délce větší než 600 nm. Tyto metody jsou velice citlivé a mechanismus světelné produkce je naopak velice dobře znám. Měření v plynné fázi je citlivé, ale vyžaduje přesnou kontrolu průtoku plynu. Reakce ozonu s ethylenem je popsána rovnicí (3) a reakce s oxidem dusnatým je popsána skrze rovnice (4) a (5)⁵.



2.1.3 Měření ozonu pomocí fluorescence

Tato jednoduchá metoda slouží ke stanovení ozonu ve vzduchu, kdy dochází k ozonolýze barviva, které samo o sobě nefluoreskuje, ale fluorescenci vykazuje až intermediát, vzniklý degradací barviva po expozici ozonem.

Jako barvivo se může použít Indigo karmín, kdy meziproduktem reakce je sulfoanthranilát s maximem fluorescenčního signálu při vlnové délce 400 nm. Tento signál je úměrný množství ozonu, se kterým barvivo reagovalo. Reakční mechanismus štěpení indigových barviv s ozonem je popsán v kapitole 2.2.3. Průběh měření je takový, že se ozon zachytí do celulózových filtrů, které jsou impregnovány roztokem Indigo trisulfonátu (ITS) draselného ve vodě a ethylenglykolu. Po vzorkování jsou filtrační papíry vytřepávány do vody a roztoku se poté měří fluorescence. Fluorescenční excitační a emisní spektra se měří pomocí spektrofotometru s xenonovou lampou v křemenné 10 mm cele s excitační vlnovou délkou 245 nm a emisní vlnovou délkou 400 nm. U této metody nebyly zaznamenány interakce SO_2 , NO_2 a ani formaldehydu⁷.

2.1.4 Elektrochemické metody

Bylo publikováno množství elektrochemických metod k monitorování ozonu. Měření ozonu pomocí elektrochemických může být rozděleno na nepřímé metody s elektrodovým uspořádáním a metody přímé využívající tenké polovodičové filmy oxidů kovů. Existují i metody založené na impedimetrických biosenzorech, využívajících degradace ligninového povlaku, elektrodové uspořádání, využívající iontově výměnnou membránu, či metody založené na polymerních elektrolytech. Elektrochemické metody poskytují vysokou citlivost, ale naopak oplývají nízkou selektivitou, krátkou životností a jsou drahé. Nicméně v současnosti procházejí rozvojem. Problémy spojené s polovodičovými senzory jsou ty, že jsou nevhodné pro použití v prostředí využívající elektrické výboje, kdy v elektromagnetickém poli ztrácí svoji funkčnost^{8, 9, 10}.

2.1.4.1 Nepřímé stanovení ozonu s elektrodovým uspořádáním

Nepřímé elektrochemické stanovení ozonu vychází z redukce na elektrodě. Bylo navrženo mnoho typů elektrod z různých materiálů, jako je zlato, stříbro, platina nebo uhlík. Nejčastěji používané elektrody jsou zlaté a platinové, obě dovolují široký pracovní rozsah na potenciálové škále a vykazují vysokou elektrokatalytickou aktivitu. Jejich pracovní potenciál je limitován oxidací a redukcí roztoku elektrolytu. Pokud se pracuje ve vzduchu, tak je potenciál limitován redukcí kyslíku. Rozpuštěný ozon na elektrodách se dá měřit voltametriky i amperometriky^{9,10}.

Příkladem nepřímého stanovení je degradace Indigo trisulfonátu ozonem v roztoku fosfátového pufru. Při degradaci vzniká elektroaktivní sloučenina – kyselina anthranilová, která se následně stanovuje. Pro oxidační stanovení kyseliny anthranilové se může použít skleněná elektroda s povrchem modifikovaným několikastěnnými uhlíkovými nanotrubicami. Nanotrubky disponují neobyčejnými mechanickými, chemickými a elektrochemickými vlastnostmi, které zvýší citlivost měření oproti klasickým uhlíkovým elektrodám. Ke stanovení se využívá diferenciální pulzní voltametrie⁸.

Dalším příkladem může být amperometrické měření v pevném polymerním elektrolytu (PEO). PEO je připraven z propylenkarbonátu, jehož netěkavý a vysoce polární charakter zajistí vhodné podmínky konduktivity a stabilní prostředí¹¹. PEO se rozpustí v acetonitrilu a přidá se redoxní pár jodidu/trijodidu ve formě solí a nechá se vypařit rozpouštědlo. Po vystavení senzoru ozonem jsou jodidy přeměněny na trijodidy, to zvýší jejich koncentraci v elektrolytu a v důsledku toho se zvýší jejich difuzní rychlost na katodě. Tato interakce vytvoří proud, který je úměrný množství ozonu. Po ukončení expozice se sníží difuzní rychlosti a systém se vrátí do původního stavu, tímto je zachována reverzibilita systému. Polymerní systém je vhodný pro konstrukčně jednoduché, cenově dostupné a ihned měřitelné senzory s nízkým externím zdrojem energie. Detekční limit se pohybuje v řádech ppb¹⁰.

2.1.4.2 Přímé stanovení ozonu pomocí tenkých vodivých filmů oxidů kovů

Přímé stanovení ozonu v plynné fázi pomocí senzorů je založeno na polovodivých filmech oxidů kovů, které jsou nanесeny na substrát. Systém dále obvykle obsahuje elektrodu pro měření elektrických vlastností a ohříváč, jelikož senzory často potřebují k funkčnosti vysoké teploty. Využívanými materiály pro tenké filmy jsou oxid inditý (In_2O_3), wolframový (WO_3), zinečnatý (ZnO), cíničitý (SnO_2) nebo paladnatý (PdO)^{10, 12, 13, 14, 15}.

Existuje několik teorií pro mechanismus odezvy plynu. Mechanismus zahrnuje adsorpci a desorpci plynu, kdy při desorpci dochází k regeneraci senzoru. Pro konduktometrické senzory je odezva možná pouze v případě, pokud dojde k elektronové výměně mezi vodivou zónou oxidu kovu a adsorbovanou sloučeninou. Efektivita elektronové výměny je závislá na povrchu oxidu kovu, koncentraci adsorpčního místa, reakcí mezi adsorbovanou sloučeninou a povrchem oxidu¹³.

Způsob nanášení tenkých filmů může probíhat sprejovou pyrolýzou, například pro film SnO_2 . Film WO_3 může být připravován reaktivním radiofrekvenčním naprašováním. Další způsob přípravy může vycházet z termální oxidace pro vytvoření filmů PdO . Tloušťka filmů

se může pohybovat od 30 do 200 nm a substrátem pro nanášení filmů bývá nejčastěji materiál o rozměrech 5×10 mm z křemíku^{13, 15, 16}.

Pokud porovnáme regenerační časy oxidů, SnO_2 regeneruje až desetkrát pomaleji než ostatní kovy. Nevýhodou těchto metod je, že se pracuje při vysokých teplotách¹³. Nicméně byl navržen i senzor s filmem SnO_2 , který funguje při pokojové teplotě. Jejich předností je naopak miniaturní velikost v řádech mm, což je činí vhodnými pro přenosné přístroje⁹.

2.1.5 Jodometrické stanovení ozonu

Jodometrické stanovení probíhá na základě titrace a dochází k přesnému a absolutnímu stanovení ozonu, bez možnosti provádět průběžná měření. Princip metody je reakce ozonu s roztokem alkalického jodidu, nejčastěji jodidu draselného. Ozon je do roztoku přiváděn skrze fritu probubláváním. Při reakci se z jodidu uvolní jód a způsobí zbarvení roztoku do žluto-hněda. Reakci můžeme popsat následující rovnicí:



Množství uvolněného jodidu se stanoví titrací pomocí thiosíranu sodného v kyselém prostředí. Dojde k redukci jodu na jodid, a to způsobí odbarvení žluto-hnědého roztoku. Aby bylo odbarvení viditelnější, před koncem titrace se přidá do roztoku škrobový maz, který zbarví roztok do modré barvy. Reakce pro titraci je znázorněna rovnicí (7). Množství ozonu se následně určí z množství spotřebovaného thiosíranu sodného, kdy 1 ml 0,05 M roztoku thiosíranu sodného odpovídá 1,2 mg ozonu^{17, 18}.



2.2 Ozonolýza barviv

Organická sloučenina se stává barvivem, pokud má konjugovaný systém dvojných vazeb nebo jiný chromofor, umožňující absorpci světla ve viditelné části spektra. Jednotlivé barvy odpovídají různým vlnovým délkám světelných paprsků nebo ekvivalentně různé energii fotonů. Barva tedy závisí na tom, která část světla byla absorbována. Mezi chemickou strukturou látky a jejím zbarvením byla vyslovena řada teorií, z nichž nejrozšířenější se stala chromoforová a auxochromová teorie barevnosti. Podle této teorie jsou nositele barevnosti skupiny s dvojnými vazbami nazvané chromofory. Mezi chromofory můžeme zařadit azo, nitroso, nitro či karbonylové skupiny. Sloučenina obsahující chromoforní skupinu se nazývá chromogen. Chromogen však není často ještě barvivem, jelikož mu chybí potřebná intenzita, kterou získá vstupem auxochromu. Auxochrom je představován především hydroxy, aminoalkylamino nebo acetylamino skupinami. Chromofory a auxochromy jsou ve vzájemném vztahu a jejich interakcí může dojít k zeslabení, ale zároveň i k zesílení zbarvení¹⁹.

Pokud barvivo vystavíme ozonu, může dojít k degradaci chromoforu, štěpení dvojných vazeb, popřípadě dalších funkčních skupin. To způsobí posun absorpčního spektra molekuly z viditelné oblasti a látka tak ztrácí své zbarvení. Ozon reaguje s organickými nebo

anorganickými sloučeninami dvěma mechanismy. První mechanismus je založený na přímém ataku sloučeniny molekulou ozonu, která je popsána rovnicí (8). Druhým mechanismem je reakce ozonu s vodou za vzniku hydroxylového radikálu, který pak reaguje s barvivem. Průběh reakcí je znázorněn rovnicemi (9) a (10). Obvykle probíhají současně různé reakční cesty^{20, 21, 22}.

Přímý atak molekuly barviva ozonem:



Nepřímý ozonový atak barviva hydroxylovými radikály vznikající rozkladem ozonu ve vodě:



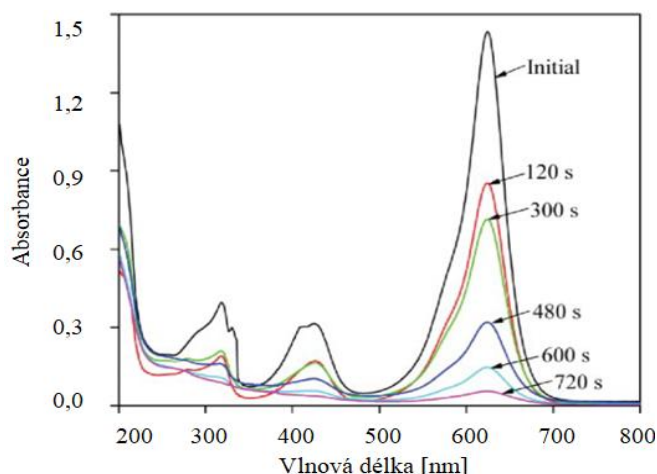
Tyto vlastnosti ozonu se často využívají při degradaci barviv v odpadních vodách, které jsou znečištěny díky průmyslu. Znečištěná voda obsahuje často toxické a potencionálně karcinogenní látky a je zbarvená. Vysoká oxidační síla ozonu způsobuje rozklad organických aromatických sloučenin a tím se voda zbaví znečištění. Molekuly toxických barviv mohou tedy degradovat na malé bezbarvé a netoxické molekuly, často až na oxid uhličitý a vodu²¹.

2.2.1 Trifenylmethanová barviva

Z pohledu chemie jsou trifenylmethanová barviva deriváty trifenylmethanu a mají bazický charakter. Tato barviva mohou existovat ve dvou ionizovaných formách – buď jako sůl, nebo jako alkohol. S kyselinami tvoří soli, pokud mají benzenová jádra v poloze para k centrálnímu atomu uhlíku auxochromní skupiny ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$), pokud ano, tvoří barviva. Chromogenem arylmethanových barviv je trifenylmethyl a chromoforem je chinonová iontová struktura při zavedení aminoskupiny nebo hydroxyly do jádra. Další aminoskupiny nebo hydroxyly mají funkci auxochromů. Podle druhu auxochromu lze vytvořit celou barevnou škálu. Typickými odstíny jsou červeně, violeť, modř a zeleň. Do této skupiny patří barviva, jako jsou například Brilantní zeleň, Smaragdová zeleň, Malachitová zeleň, Krystalová violeť nebo Genciánová violeť¹⁹.

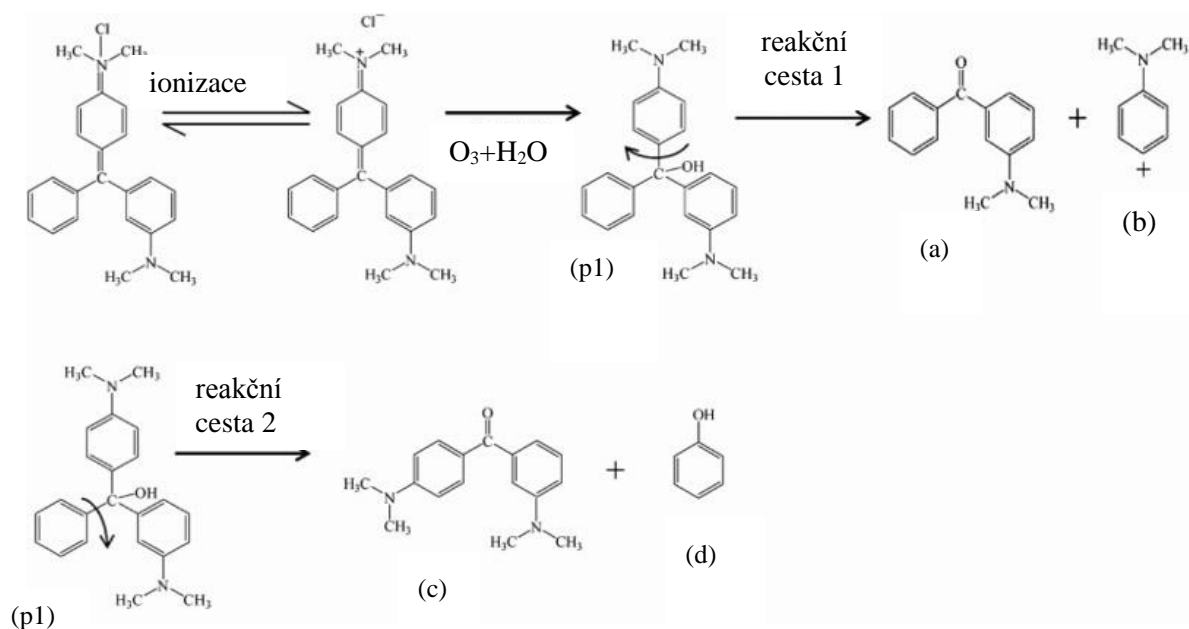
2.2.1.1 Brilliant green

Mechanismus degradace trifenylmethanových barviv ozonem se dá znázornit typickým zástupcem této skupiny – barvivem Brilliant green (BG). Absorpční spektra BG měřená při vlnových délkách od 200 do 800 lze vidět na obr. 1. BG má největší pík ve viditelné oblasti při vlnové délce 625 nm. Jak lze vidět z grafu, čím větší dávce ozonu bylo barvivo vystaveno, tím více docházelo k poklesu píku, a to způsobilo blednutí barviva. Spektra se měnila díky destrukci barviva ozonem a docházelo ke snížení intenzity absorpce, díky N-demethylaci molekuly barviva²³.



Obr. 1 Změna UV-VIS spektra se zvyšující se dávkou ozonu v čase pro Brilliant green²³

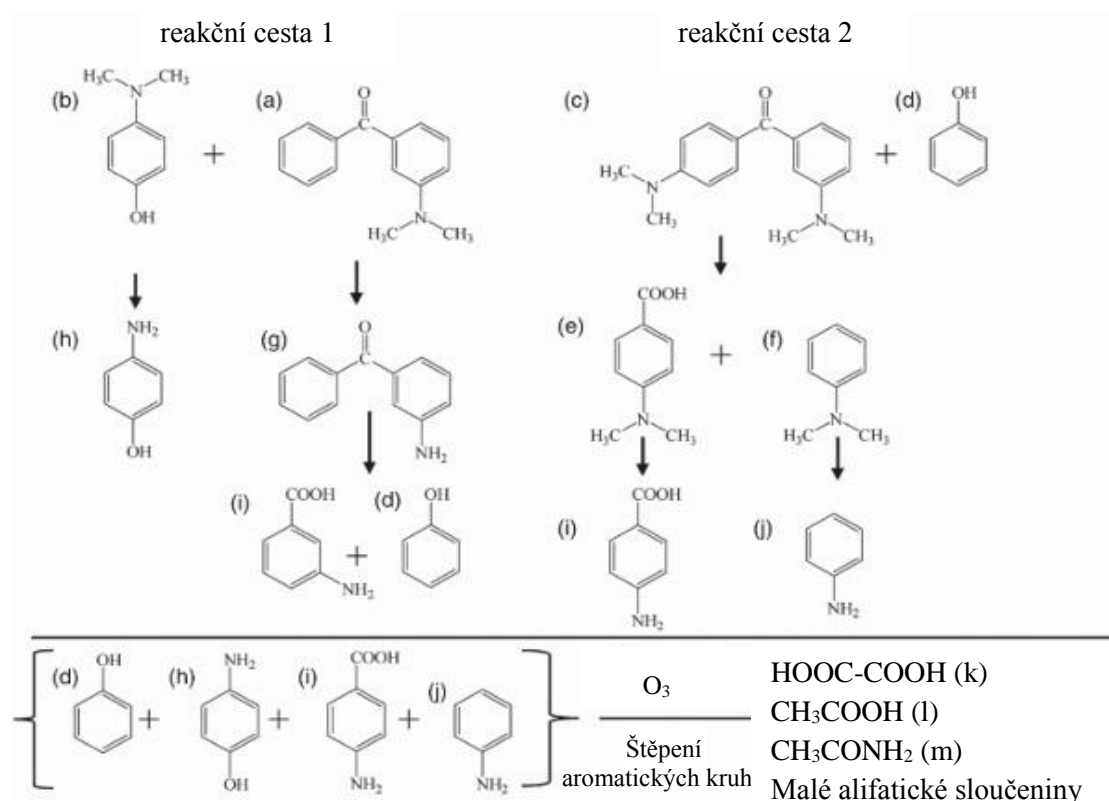
Na základě intermediátů identifikovaných z analýzy plynové chromatografie s hmotnostním spektrometrem (GC-MS) při studiu rozkladu barviva ve vodě, byla navržena možná degradační cesta ve třech krocích (obr. 2). První krok je štěpení dvojných vazeb barviva na centrálním atomu uhlíku. Oxidace BG začíná hydroxylací centrálního atomu uhlíku za vzniku sloučeniny (p1). Centrální atom uhlíku sloučeniny (p1) dále reaguje s ozonem dvěma možnými cestami za vzniku primárních intermediátů. V obou reakčních cestách dochází ke štěpení molekuly (p1) na menší molekuly, v prvním případě dojde k vytvoření sloučenin (a) a (b). V druhé cestě vznikají sloučeniny (c) a (d)²³.



Obr. 2 Tvorba primárních intermediátů během ozonolýzy BG²³

Ve druhém kroku projdou primární intermediáty několikanásobnou N-demethylací, dokud se nevytvoří kompletně demethylovaný produkt. Za vzniku sloučeniny (g) a (h) v první reakční cestě a ve druhé vzniknou sloučeniny (e) a (f). Ve třetím kroku jsou tyto sloučeniny

dále oxidovány ozonem za vytvoření malých alifatických sloučenin, které jsou téměř všechny oxidovány na CO_2 a H_2O . Kompletní degradační cestu popisuje obr. 3.

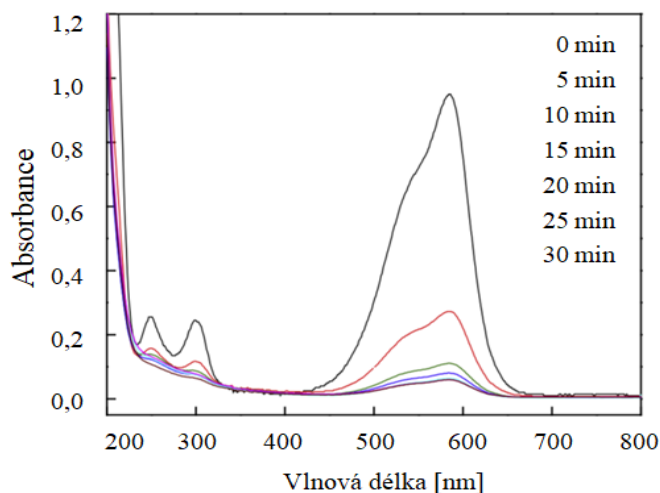


Obr. 3 Celková degradační cesta barviva Brilliant green²³

Přestože autoři v článku uvádí, že se celou dobu zabývali barvivem Brilliant green, na základě struktury, kterou uvedli v degradačním mechanismu na obr. 2, bylo později zjištěno, že molekula strukturně odpovídá barvivu Malachite green (MG). Barviva se liší aniontem, kdy BG má anion hydrogensíranový a MG chloridový. Další rozdíl je v tom, že Brilliant green obsahuje navíc 4 methylové skupiny oproti Malachite green.

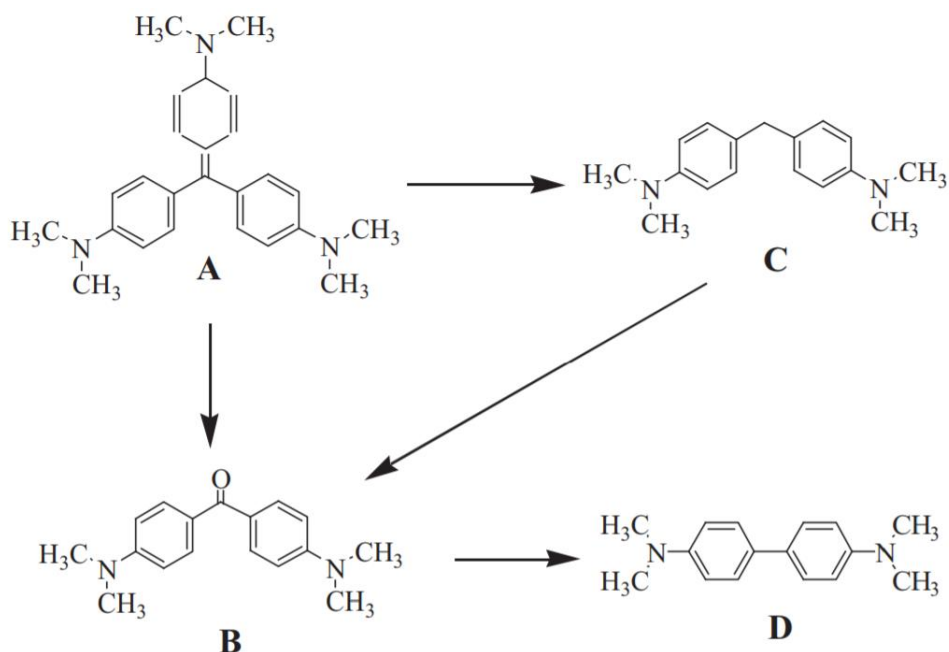
2.2.1.2 Krystalová violet'

Krystalová violet' (KV) patří mezi kationová trifenylmethanová barviva a je známá i pod názvem C.I. Basic Violet 3. Pro její degradaci ve vodě se používají pokročilé oxidační procesy, zahrnující fotokatalýzu, UV/H₂O₂ oxidaci, elektrochemickou oxidaci nebo ozonizaci. Ozonizace může opět probíhat přímo skrze molekulu ozonu nebo radikálovou reakcí díky hydroxylovým radikálům vznikajícím rozkladem ozonu. Díky ozonizačnímu procesu, který degraduje barvivo, dochází opět ke změně UV-VIS spekter, jak lze vidět na obr. 4. Ze spekter je vidět, že před oxidací absorpční spektra KV ve vodě byly charakterizovány jedním hlavním píkem ve VIS oblasti s absorpčním maximem při 584 nm a dvěma dalšími pásy v UV oblasti při 250 a 300 nm. Píky v UV oblasti odpovídají aromatickým strukturám v molekule. Pík v 584 nm pochází z chromoforu. Snižování píku v čase ve VIS oblasti bylo způsobené fragmentací aromatického kruhu kvůli oxidaci způsobené ozonem²⁴.



Obr. 4 Změna UV-VIS spektra se zvyšující se dávkou ozonu v čase pro Krystalovou violet²⁴

Při degradaci barviva byly vznikající intermediáty zkoumány GC-MS analýzou. Na základě těchto výsledků a předchozích studií byla navržena degradační cesta (obr. 5). Jak lze vidět z obrázku, ozon nebo hydroxylové radikály atakují centrální uhlíkovou část Krystalové violeti (A) za vytvoření sloučeniny (B) a (C). Následně centrální uhlíková vazba sloučeniny (C) je postupně atakována reaktivními radikály za vytvoření sloučeniny (B). Výsledkem reakce hydroxylových radikálů s ketonickou skupinou sloučeniny (B) je sloučenina (D). Postupné štěpení těchto aromatických intermediátů může vést k vytvoření karboxylových kyselin a konečným produktem může být až oxid uhličitý²⁴.

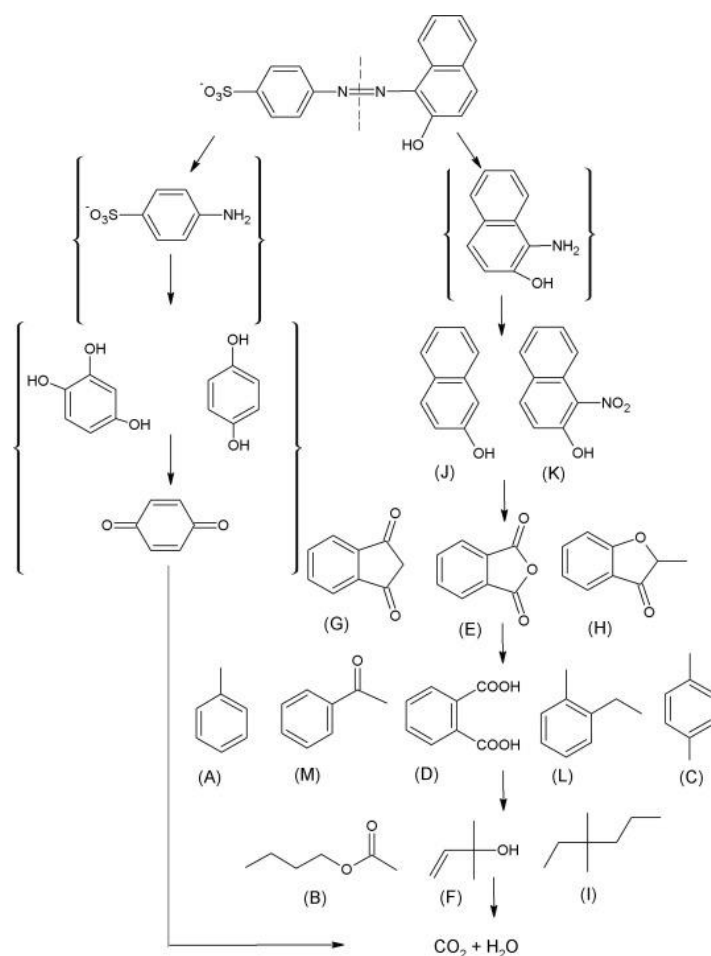


Obr. 5 Počáteční degradační cesta Krystalové violeti²⁴

2.2.2 Azobarviva

Charakteristickým znakem azobarviv je přítomnost alespoň jedné azo vazby ($-N=N-$), na které jsou vázány alifatické, aromatické a heterocyklické skupiny. Odstín barviva závisí na počtu azo skupin a druhu arylového zbytku. Pokud dojde k oxidaci této vazby ozonem, vazba ztrácí svůj nenasycený charakter a degradací vznikají substituované sloučeniny benzenu a naftalenu, které mohou obsahovat nitro skupiny. Jejich další oxidace vyvolává otevření aromatického kruhu za vzniku alkoholů, aldehydů, karboxylových kyselin, uhlovodíků nebo oxidu uhličitého a vody. Azobarviva se připravují kopulací diazonových solí s fenoly nebo aromatickými aminy^{19, 21, 25}.

Mezi tuto skupinu barviv můžeme zařadit Acid Orange 7, na které lze znázornit degradační mechanismus azobarviv (obr. 6). Degradační meziproducty barviva byly detekovány pomocí GC-MS analýzy, na základě které byl navržen mechanismus degradace. Nejprve dojde k ataku azo vazby, vedoucí k jejímu rozštěpení za vzniku menších sloučenin – sulfanilamidu sodného a 1-amino-2-naftolu. Další ozonolýzou se získají produkty s jedním aromatickým jádrem. Následná oxidace vede k otevření aromatického kruhu za vytvoření karboxylových kyselin, alkoholů a alkanů, které mohou být dále degradovány až na oxid uhličitý a vodu²⁶.

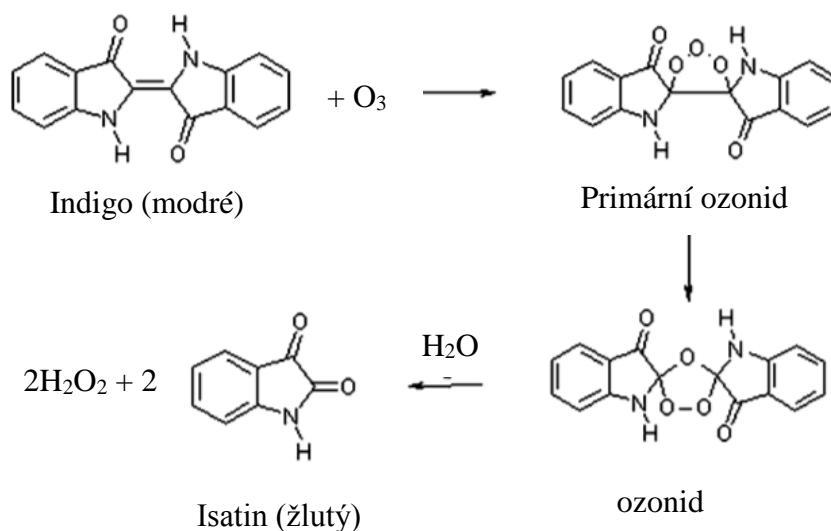


Obr. 6 Navržený degradační mechanismus ozonem u barviva Acid Orange 7²⁶

2.2.3 Indigová barviva

Tato skupina barviv zahrnuje deriváty indiga a thioindiga. Indigo barviva se vyznačují modrými odstíny a jejich příprava vychází z anthranilové kyseliny nebo z fenylglycinu. Indigo se z největší části vyskytuje ve své redukované formě, která vzniká redukcí skrze vodík ve vodně-alkalickém prostředí. Na rozdíl od modrých odstínů indiga se deriváty thioindiga vyznačují červenou barvou a jsou stálější. Thioindigo a jeho deriváty se vyrábějí z thiofenolů, případně *o*-thiofenolkarboxylových kyselin.

Reakce indigových barviv s ozonem vede ke štěpení centrální dvojné vazby barviva za vytvoření nestabilního intermediátu primárního ozonidu, který přechází v ozonid. Pokud dojde k hydrataci ozonidu, rozpadne se na dvě menší molekuly isatinu a peroxidu vodíku (obr. 7). Modré indigo se tedy po vystavení ozonu přemění na žlutý isatin. Tento barevný přechod lze vidět v kapitole 2.3.1.2 u studie zabývající se pasivními detektory s využitím barviva Indigo karmín²⁷.



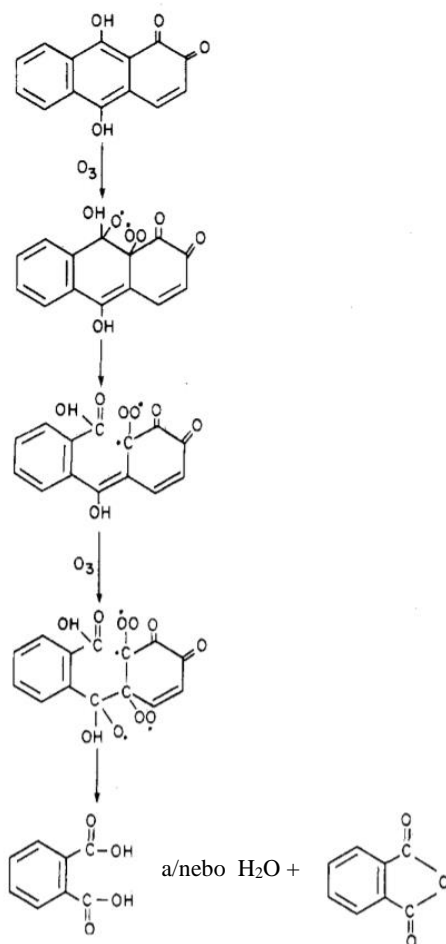
Obr. 7 Mechanismus ozonolýzy Indiga²⁷

2.2.4 Antrachinonová barviva

Základem těchto barviv je antrachinon, který může být různě substituován. Podle substituce můžeme rozdělit tato barviva do dalších skupin. První skupinu představují mořidlová barviva, kdy se do antrachinonového jádra zavádějí di- anebo polyhydroxy skupiny alkalickým tavením antrachinon sulfonových kyselin nebo oxidací hydroxyantrachinonů manganistanem v prostředí kyseliny sírové. Nejznámějším zástupcem této skupiny je Alizarin. Další skupinou jsou kyselé antrachinonová barviva obsahující jednu nebo více sulfoskupin. Barviva vynikají brilantními odstíny, které jsou podobné trifenylmehtanovým barvivům, a jejich stálostí na světle a na vlhkosti. Poslední skupinou jsou kypová antrachinonová barviva, která se vyznačují nerozpustností ve vodě. Vysoké brilance těchto barviv se dosahuje přesrážením barviva z kyseliny sírové vodou nebo varem barviva s oxidačními činidly¹⁹.

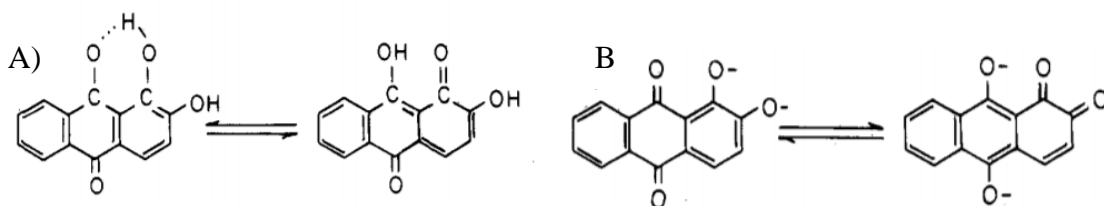
Mechanismus reakce antrachinonových barviv s ozonem lze znázornit pomocí barviva Alizarin. Tento mechanismus je ilustrován na obr. 8 a zahrnuje reakci ozonu

s 9,10-dihydroxy tautomerní formou Alizarinu, ve které uhlíkové vazby na devátém a desátém atomu uhlíku mají částečně nenasycený charakter. Jelikož ozon reaguje s olefinickými vazbami mnohem rychleji než s aromatickým kruhem, tak se předpokládá, že bude docházet ke vzniku kyseliny ftalové²⁸.



Obr. 8 Reakce ozonu s 9,10-dihydroxy tautomerní formou Alizarinu²⁸

Dále bylo zjištěno, že 9-hydroxy tautomerní forma alizarinu vytváří silné vodíkové vazby mezi 1-hydroxylovou a 9-karbonylovou skupinou (obr. 9A), což bylo dokázáno pomocí infračervené spektroskopie. Navíc dochází ke konjugaci 2-hydroxylové a 10-karbonylové skupině. Stabilizace alizarinu se dá docílit pomocí ionizované formy s nenasyceným charakterem (obr. 9B)²⁸.



Obr. 9 A) tvorba vodíkových můstku u Alizarinu, B) ionizovaná forma alizarinu²⁸

2.3 Ozonové dozimetry

Ozonové dozimetry jsou opto-chemické pasivní senzory založené na kolorimetrickém stanovení. Tyto senzory přitahují velkou pozornost díky jejich výhodám oproti konvenčním elektrochemickým metodám, protože nevykazují citlivost vůči elektromagnetickému šumu a detekují plyny s rozdílnou intenzitou a vlnovou délkou. Nepotřebují žádný zdroj energie oproti klasickým přístrojovým detektorům. Jsou malé, jednoduché na vyhodnocování a nízkonákladové. Tyto senzory mají potenciál k vyvinutí jednoduchého, levného a kompaktního senzoru. To je předurčuje pro široké uplatnění nejen v průmyslu, ale i pro spotřebitele v domácnostech. Opto-chemické senzory pro měření ozonu jsou z materiálů vykazujících absorbanční nebo reflektanční změny po ozonové expozici. Vzhledem k tomu, že je ozon silné oxidační činidlo, reverzibilita reakce je málo pravděpodobná²⁹.

Princip kolorimetrického stanovení je založený na změně barvy funkční vrstvy dozimetru po expozici ozonem. Po expozici dozimetr změni barvu, která indikuje dávku ozonu, tato barva se vizuálně porovná s barevným etalonem, kde každé barvěna etalonu přísluší určená dávka ozonu. Rozvoj těchto pasivních detektorů je založen zejména na odbarvení indigoidních barviv, azobarviv, trifenylmethanových nebo antrachinonových barviv. Princip reakce s ozonem s výše uvedenými barvivy je popsán v kapitole 2.2 (Barviva reagující s ozonem).

2.3.1 Studie pasivních dozimetrů na měření ozonu

V současnosti se lze setkat se studiemi zabývajícími se různými materiály vykazujícími reflektanční nebo absorbanční změny vůči ozonu. Tyto senzory jsou opět založeny na změně barvy po určité dávce ozonu. Výběr barviva degradujícího vlivem ozonu však není jediným parametrem pro vytvoření citlivého a funkčního senzoru. V těchto studiích má vliv mnoho dalších parametrů na průběh reakce. Jedním z parametrů je vliv pH, jelikož i barvivo reagující s ozonem může při některých pH být vůči ozonu rezistentní. Dalšími parametry jsou vliv teploty, UV záření vlhkosti či světla. Do kompozic se přidávají i další aditivní látky, které urychlují reakci, zvýrazňují barevný přechod, zvyšují sensitivu barviva k ozonu nebo umožňují lepší nanášení kompozice na substrát. Při výběru vhodných látek nezáleží pouze na dané látce, ale důležité jsou jejich optimální množství.

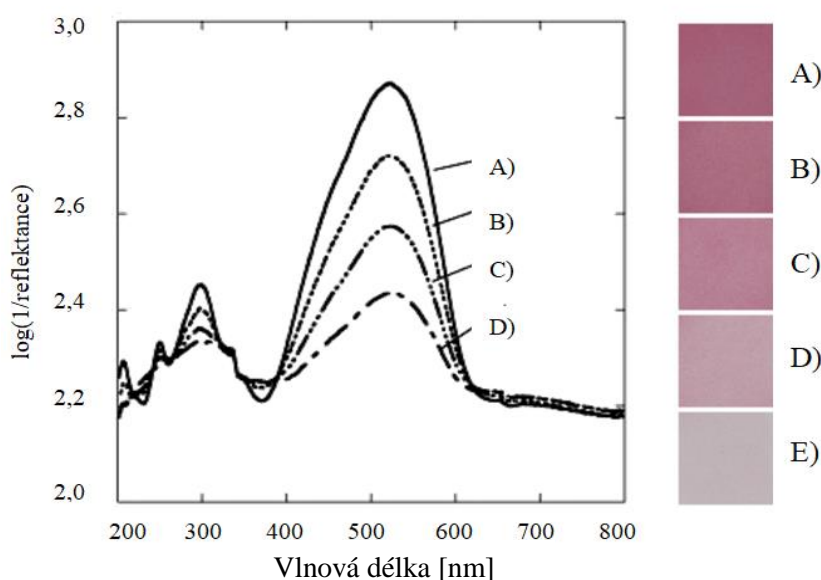
2.3.1.1 Detekční proužek s azobarvivem Orange I

Detekce těchto proužků je založená na degradaci azobarviva Orange I vlivem ozonu, díky čemuž dojde k jeho odbarvení. Proužek obsahující barvivo Orange I reaguje s ozonem, ale jeho odezva je velice nízká. Zjistilo se, že po přidání zvlhčovače a zásady v optimálním množství se získá velice citlivý senzor k ozonu. Z toho důvodu se ve studii proto zjišťoval vliv pH a množství použitého zvlhčovače na reakci.

Jako zvlhčovač se použil glycerol o různých koncentracích. Výsledky ukazují, že čím vyšší přídavek glycerolu byl, tím byla reakce citlivější, to však platilo pouze do 20 hm %. Pokud byl přídavek glycerolu větší než 30 hm %, citlivost se naopak začala snižovat.

Hydroxid sodný a kyselina citronová byly použity jako činidla upravující pH, jelikož pH má značný vliv na průběh reakce při použití tohoto barviva. Zjistilo se, že pokud je pH v zásaditém prostředí, je citlivost vůči ozonu velice vysoká a barvivo degraduje velice rychle. Pokud je pH neutrální nebo kyselé, k degradaci barviva dochází minimálně. Vliv mělo pH nejen na rychlost reakce, ale také na barvu vzorků. V zásaditém prostředí měly vzorky růžovou barvu, zatímco v kyselých a neutrálních podmínkách byly oranžovo-žluté.

Jako nejlepší složení roztoku se ukázalo takové, které obsahovalo barvivo Orange I, 20 % glycerolu a 0,05 mol/l hydroxidu sodného ve vodě. Po přípravě roztoku se z papíru z čisté celulózy nastříhaly proužky, které byly máčeny v takto připraveném roztoku. Vzorky byly následně exponovány ozonem s průtokem 95 ppb, celkem po dobu tří hodin. Jak dávka ozonu ovlivnila barvu vzorků, lze vidět na obr. 10, kdy růžový proužek postupně bledl do světle růžové barvy a tomu odpovídají reflektanční spektra v grafu. Pík pro Orange I je při 520 nm a se zvyšující se dávkou ozonu v čase začne výrazně klesat³⁰.



Obr. 10 Reflektanční spektra a jim odpovídající barevná změna proužků po expozici ozonem s dávkou: A) 0 ppb·h, B) 84 ppb·h, C) 182 ppb·h, D) 296 ppb·h, a E) 501 ppb·h³⁰

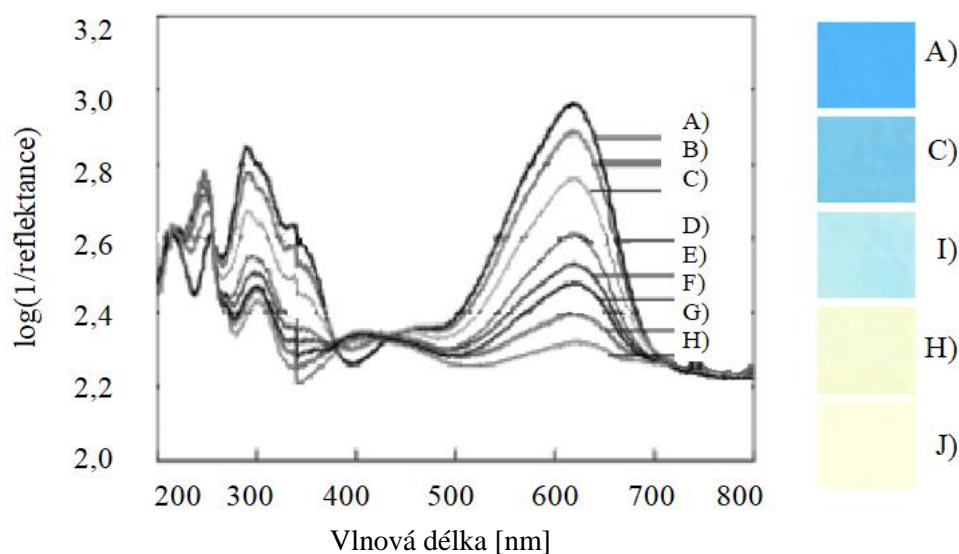
Detekční proužek je stabilní při pokojové teplotě ve vzduchu neobsahující ozon. Reflektanční spektra ozonového detekčního proužku zůstanou nezměněná po dobu alespoň 17 měsíců, pokud bude proužek skladován ve tmě, na suchém vzduchu s relativní vlhkostí menší než 10 %³⁰.

2.3.1.2 Detekční proužek s barvivem Indigo karmín

Detekce v této studii je založená na odbarvení indigového barviva Indigo karmín, které je velice citlivé vůči ozonu. Opět byla sledována citlivost připravených roztoků na pH a zvlhčovač. Blednutí proužku bylo měřeno na základě reflektance.

Jako zvlhčovač zde byl použit glycerol, ethylenglykol a propylenglykol v různých množstvích. Zvlhčovač měla velký vliv na průběh reakce. Nejlepší odezvu ze všech vykazoval glycerol při 20% obsahu v roztoku, stejně jako v předchozí studii. Jako činidlo upravující pH byla testována kyselina citronová, octová, propionová a mléčná. Všechny kyseliny reagovaly téměř stejně. Nicméně nakonec byla kyselina citronová vyhodnocena jako nejlepší, jelikož ze všech testovaných kyselin měla nejnižší tenzi par. Při vysoké tenzi par dochází k rychlému vypařování, a tím může dojít ke změně složení kompozice.

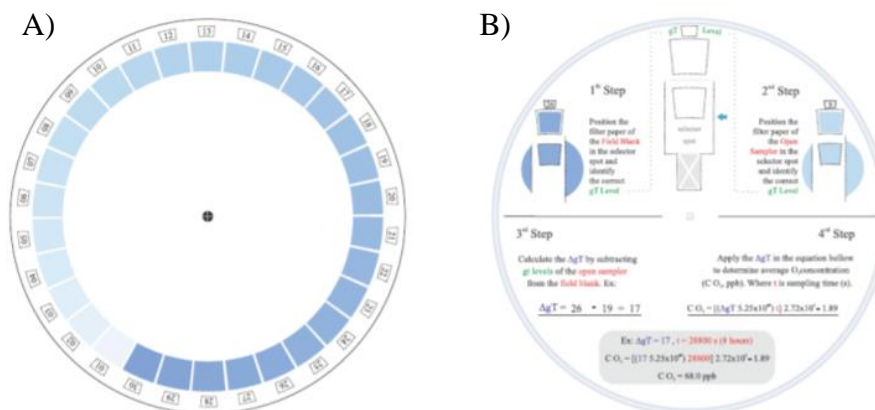
Výsledný roztok obsahoval barvivo Indigo karmínu, 20 % glycerolu, 1 mol/l kyseliny citronové a vodu. Jako substrát pro výsledný roztok byl opět použit papír z čisté celulózy. Průtok ozonu byl přibližně 90 ppb a exponovalo se celkem 8 hodin. Na obr. 11 můžeme vidět barevnou změnu, která vznikla po vystavení vzorků ozonem, kdy z modré barvy barvivo degradovalo do žlutých odstínů a tomu odpovídající reflektanční spektra v grafu. Největší pík byl při vlnové délce 618 nm a je zřejmé, že s nahromaděným ozonem docházelo k jeho poklesu³¹.



Obr. 11 Reflektanční spektra a jim odpovídající barevná změna proužků po ozonové expozici s dávkou: A) 0 ppb · h, B) 64 ppb · h, C) 129 ppb · h, D) 193 ppb · h, E) 238 ppb · h, F) 287 ppb · h, G) 350 ppb · h, H) 416 ppb · h, I) 268 ppb · h a J) 640 ppb · h³¹

2.3.1.3 Detekční proužek s barvivem Indigo trisulfonát

Tato studie popisuje degradaci barviva Indigo trisulfonát vlivem ozonu. Roztok byl připraven z 12,4 mg Indigo trisulfonátu, 5 ml ethylenglykolu a byl doplněn vodou na objem 10 ml. Tento roztok se aplikoval na papír z čisté celulózy. K porovnání barevné změny vzorku po expozici slouží kolečko, které můžeme vidět na obr. 12. Je možné indikovat koncentrace ozonu od 2 do 97 ppb s krokem 3 ppb. Nevýhodou těchto proužků je však to, že Indigo trisulfonát je citlivý na sluneční světlo a teplo. Z tohoto důvodu se musí vzorky uchovávat v optimálních tepelných podmínkách a mimo přímý sluneční svit³².



Obr. 12 Sada pro stanovení koncentrace ozonu: A) barevná škála, B) návod k použití³²

2.3.2 Komerčně prodávané pasivní detektory na měření ozonu

V současnosti lze najít na trhu dva komerčně prodávané ozonové pasivní detektory Ozone Test Sticks a ozonové testovací karty Eco Badge ozone test kits. Měření koncentrace ozonu u obou dvou výrobků je opět založené na kolorimetrickém stanovení ozonu, kdy po expozici ozonem dojde ke změně barvy proužku či karty. Barevná změna se poté porovná s přiloženou barevnou škálou, kde každé barvě přísluší určená dávka ozonu.

2.3.2.1 Ozone Test Sticks

Ozone Test Sticks jsou navrženy tak, aby poskytly rychlou indikaci ozonu, a to jak ve venkovních, tak i vnitřních prostorech. Na obr. 13 je znázorněná sada komerčně prodávaných Ozone Test Sticks. Proužky se prodávají v tubě po dvanácti kusech. Cena sady se pohybuje kolem 34 dolarů, což vychází přibližně 2,8 dolarů na jeden proužek.

Jejich aplikace spočívá v jednoduchém nalepení na testované místo. Po deseti minutách expozice se barva testovaného proužku porovná s přiloženou barevnou škálou, která se skládá z různých odstínů žluté a hnědé barvy. Každá barva reprezentuje danou koncentraci ozonu v rozsahu od 0,045 ppm do 0,105 ppm. Barevné odstíny a jejich odpovídající koncentrace ozonu jsou ilustrovány na obr. 13. Při nulové koncentraci ozonu je proužek bílý a při vyšších koncentracích ozonu přechází do tmavších odstínů žluté a hnědé barvy³³.

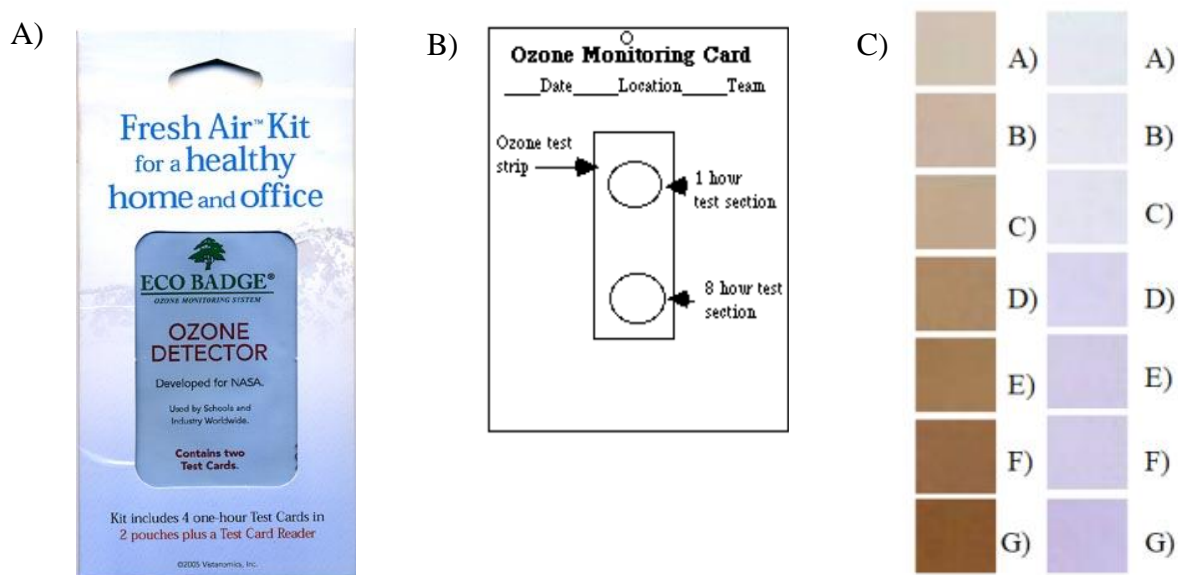


Obr. 13 Sada testovacích proužků Ozone Test Sticks a etalon s příslušnou koncentrací ozonu: A) do 0,045 ppm, B) 0,0045–0,075 ppm, C) 0,075–0,105 ppb, D) nad 0,105 ppm³⁴

2.3.2.2 Eco Badge ozone test kit

Eco Badge je ozonový tester určený pro měření ozonu v domácnostech i průmyslu. Set obsahuje čtyři testy a jeho cena se pohybuje kolem 40 dolarů, tedy 10 dolarů za jeden test. Testovací set je na obr. 14 A)³⁵.

Eco Badge je založený na odbarvení malého proužku filtračního papíru, který je vyrobený z chemikálií měnících barvu po expozici ozonem. Princip je podobný lakmusovému papírku při měření pH. Ozonový testovací proužek se nalepí na testovací kartu, která je ilustrovaná na obr. 14 B), kdy vrchní kolečko reaguje s ozonem hodinu a bude měnit barvy do fialových odstínů. Druhé kolečko, které je na spodku, reaguje s ozonem 8 hodin a bude měnit barvu do hnědých odstínů. Změna barvy bude porovnána s příloženou barevnou škálou, jejíž barvy jsou na obr. 14 C). Rozsah stupnice je od 20 ppb do 240 ppb³⁶.



Obr. 14 A) Eco Badge ozone test kit, B) testovací karta a (C) etalon s koncentracemi ozonu pro hodinovou (fialová) a osmi hodinovou (hnědá) expozici: A) 20 ppb, B) 40 ppb, C) 80 ppb, D) 120 ppb, E) 160 ppb, F) 200 ppb, G) 240 ppb^{37, 38}

2.4 Materiálový tisk

Výhodou materiálového tisku je, že umožňuje nanášení různých materiálů na různé substráty. Dá se tedy říci, že tradiční inkoust či barva jsou nahrazeny funkční kapalinou či suspenzí. Výběr vhodné tiskové techniky záleží hlavně na viskozitě nanášené kapaliny či suspenze. Mezi výhody této techniky můžeme zařadit reprodukovatelnost, vysokou produktivitu a možnost tisku více vrstev s různými vzory. Lze tisknout vrstvy s tloušťkou od desítek nm do stovek μm , čímž dochází k malé spotřebě drahých funkčních kapalin. Nevýhodou je však vysoká cena tiskových strojů.

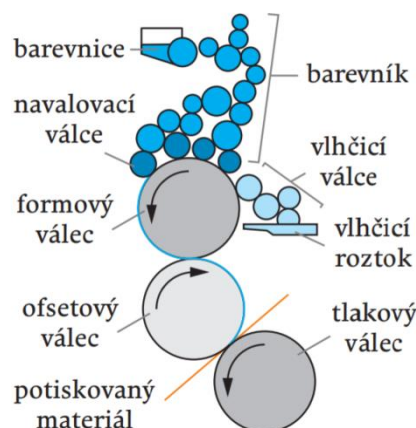
Materiálový tisk můžeme rozdělit na technologie s tiskovou formou a bez tiskové formy. Další skupinu tvoří ovrstvovací techniky, kdy se vytvoří souvislá jednodolitá vrstva. Pokud spojíme nanášecí a tiskové techniky, získáme dva typy poloprovozních tiskáren. Prvním typem je kotoučový tisk (roll-to-roll) a druhým je archový tisk (sheet-to-sheet). Dále vznikají hybridní tiskové stroje spojující různé tiskové techniky³⁹.

2.4.1 Klasické tiskové techniky s tiskovou formou

Tiskové techniky s tiskovou formou je možné rozdělit podle postavení tisknoucích a netisknoucích částí na tiskové formě. Existují formy, kde jsou tisknoucí a netisknoucí místa na povrchu ve stejné úrovni a využívá se jejich rozdílných fyzikálně-chemických vlastností. Další formy mohou mít tisknoucí místa oproti netisknoucím vyvýšená, nebo naopak zahloblena do povrchu. U průtisku netisknoucí místa vytváří šablona, která je uložena na sítu, a barva se protlačí na místě, kde šablona není⁴⁰.

2.4.1.1 Ofsetový tisk

Ofsetový tisk je charakterizován jako tisk z plochy. Je to nepřímá tisková metoda, kdy se barva z formy přenáší na tisknoucí materiál skrze ofsetový válec s pryžovým potahem. Hlavní částí ofsetové tiskové jednotky je soustava tří válců pro nanášení barvy a vlhčícího roztoku na tiskovou formu (obr. 15). Při tisku se na tiskovou formu nanáší nejdříve vlhčící roztok a potom se navazuje tisková barva. Tiskovou formou je ofsetová tisková deska, skládající se z podložky a fotocitlivé kopírovací vrstvy. Podložka je často tvořena z hliníku s upraveným povrchem nebo z polyesterové fólie. Tyto materiály umožní upnutí ofsetové tiskové formy na válec tiskového stroje. Kopírovacím systémem se přenáší tiskový motiv z digitálních nebo filmových podkladů na tiskovou desku. Povrch ofsetové tiskové formy je tvořen dvěma materiály s rozdílnými fyzikálně chemickými vlastnostmi, kdy je důležitá jejich hydrofilita a oleofilita. Princip spočívá v schopnosti tisknoucích míst přijímat a přenášet barvu v přítomnosti vlhčícího roztoku a schopnost netisknoucích míst přijímat vlhčící roztok v přítomnosti barvy. Ofsetový proces tisku lze tedy rozdělit do tří fází. Nejprve vlhčící roztok pokryje netisknoucí místa, tisková barva pokryje tisknoucí místa a vzniklý motiv, který vznikne z barvy na formě je přenesen na válec a z válce na tištěný materiál⁴⁰.

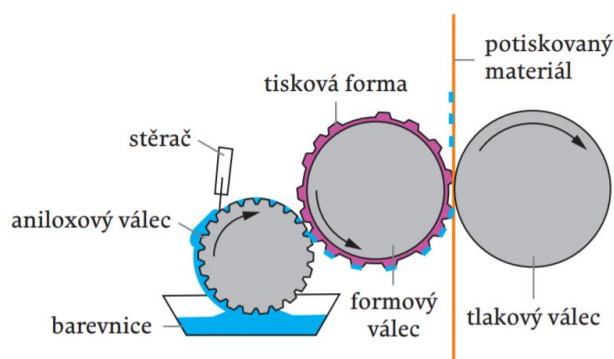


Obr. 15 Schéma ofsetové tiskové jednotky s vlhčením⁴⁰

2.4.1.2 Flexotisk

Flexotisk je přímá tisková metoda, při které dochází k tisku z výšky. Charakteristickými znaky jsou použití nízko viskózní barvy a stlačitelné reliéfové tiskové formy. Flexotisková jednotka se skládá z tlakového aniloxového a formového válce. Z barevnice je přes aniloxový válec přenášena barva na tiskovou formu, která je na formovém válci. Přebytečná barva z aniloxového válce je odstraněna pomocí stěrače. Z formového válce se proti tlakovému válci barva přenese na potiskovaný materiál. Schématický proces tisku je znázorněn na obr. 16. Formy pro flexotisk jsou buď z fotopolymeru, nebo pryže, a mohou být ve tvaru rovinných štočků, návleků či kompaktních válců. Reliéf formy vznikne odstraněním materiálu pomocí mechanického odstranění, vymytí či vypálení laserem na netisknoucích místech. Další možností, jak získat tiskovou formu, je nalisování materiálu do matrice a jeho chemické vytvrzení.

Výhodou flexotisku je možnost potiskovat různorodé materiály z celulózy, plastů či kovových fólií, které mohou být savé i nesavé. Flexotiskové stroje jsou jednoduché a velice výkonné, nejčastěji se používají v obalovém průmyslu⁴⁰.



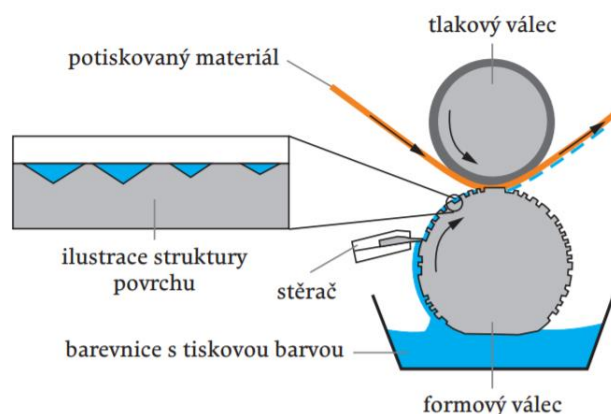
Obr. 16 Schéma flexotiskové jednotky⁴⁰

2.4.1.3 Hlubotisk

V případě hlubotisku se jedná o přímý tisk z hloubky, kde tiskové prvky na tiskové formě jsou tvořeny zahluobenými tiskovými jamkami. Formový válec s jamkami se brodí v barevnici s řídkou barvou. Barva vyplní jamky ve válci a přebytečná barva je setřena stěračem. Vlivem přitlaku tlakového válce dojde k přenosu tiskové barvy z tiskové formy na substrát. Schéma tisku je ilustrováno na obr. 17. Množství tiskové barvy, které bude přeneseno na substrát, lze ovlivňovat pouze tiskovou formou, nikoliv nastavením stroje. Vybarvení tisku je možné změnit sklonem těrky.

Nevýhodou hlubotisku je náročná příprava tiskových forem. Příprava probíhá zhotovením velkého počtu jemných jamek se stejným nebo odlišným objemem do kovového povrchu formového válce, ze kterého je pak barva přenášena na substrát. Proces zhotovení jamek využívá galvanické procesy, opracování kovů, složité systémy rytí či vypalování laserem.

Výhodou je však to, že tiskový proces je ve srovnání s ostatními tiskovými technikami jednodušší a zajišťuje stabilní reprodukci barev ve vysoké kvalitě. Dále umožňuje potisk nejrozličnějších materiálů od papíru po podlahové krytiny. Hlubotisk se využívá pro tisk časopisů, novin nebo grafických etiket. Je využíván i při výrobě cenin, jako jsou bankovky nebo akcie^{40, 41}.



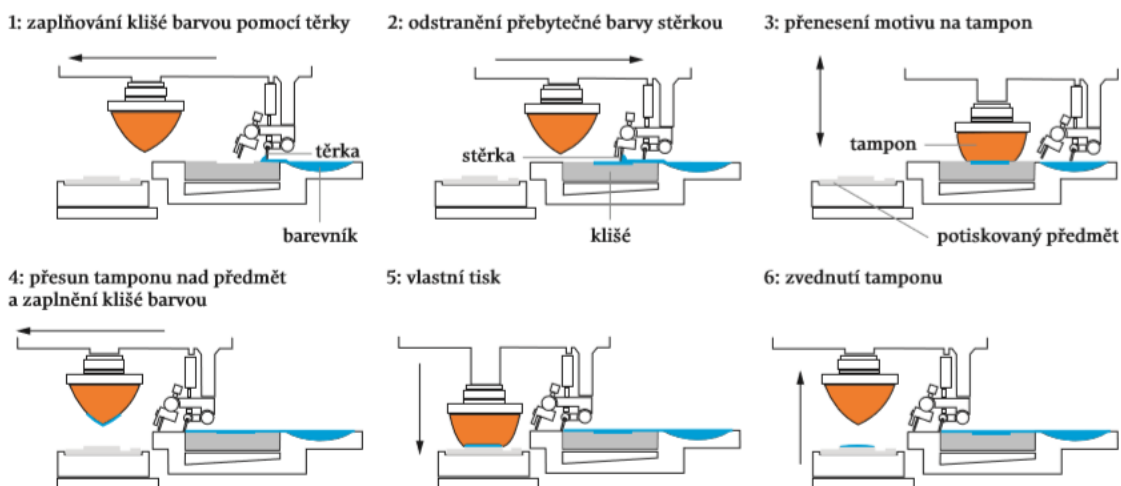
Obr. 17 Schéma hlubotiskové jednotky s brodicím formovým válcem⁴⁰

2.4.1.4 Tamponový tisk

Je to technika nepřímého tisku z hloubky, využívající jednu nebo více barev. Tisková forma se nazývá klišé a může být plochá nebo válcová. Na povrchu tiskové formy jsou zahluobené tisknouce prvky. Princip tisku spočívá v zaplnění tiskové formy barvou, která je z jamek přenesena pomocí tlaku na pružný tampón a z něj je následně barva přenesena na předmět určený k potisku.

Proces tisku je cyklický a probíhá v několika krocích. Jednotlivé kroky můžeme vidět na obr. 18 společně s hlavními částmi tiskového stroje. První krok je nanesení tiskové barvy na klišé pomocí těrky z barevníku. Druhý krok zahrnuje odstranění přebytečné barvy z povrchu klišé stěrkou tak, aby barva zůstala pouze v tiskových jamkách za současného přesunutí tampónu nad klišé. V třetím kroku dojde k přitisknutí tamponu na povrch formy

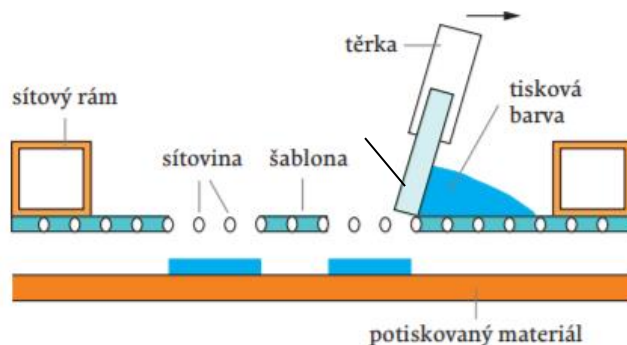
a jeho zvednutí. V následujícím kroku se tampon posune zpět nad tištěný předmět, a zároveň se zaplní tiskové jamky barvou. Na tamponu dochází k částečnému odpaření rozpouštědla z barvy a tím se stane lepivější. V pátém kroku probíhá samotný tisk, kdy se tampon přitiskne na tištěný předmět a přenesou se na něj tiskový obraz. V posledním kroku se tampon zvedne a přesune se nad klišé s barvou. Tento cyklus se znovu opakuje⁴⁰.



Obr. 18 Znárodnění cyckického postupu tamponového tisku⁴⁰

2.4.1.5 Sítotisk

Sítotisk se řadí mezi průtiskové techniky, využívající tiskové formy. Na obr. 19 vidíme schéma přenosu tiskové barvy spolu s částmi tiskového stroje. Tiskovou formu představuje šablona na tiskovém sítu. Síto je tvořeno síťovinou upnutou v pevném síťovém rámu. Šablona pokrývá síťovinu v místech, na kterých se nebude tisknout. Naopak tisknouce místa jsou volná a propouštějí barvu. Tisková barva se nalije na horní stranu tiskové formy a pohybem třerky dojde k protlačení barvy na tištěný materiál. Při zpětném kroku dojde ke zvednutí třerky a předtěrka rozetře barvu po tiskové formě na šablonu u rovinné formy (obr. 19). V případě rotačních strojů je třerka uvnitř válcové šablony s barvou a neustále protlačuje barvu přes šablonu na substrát. Kvalita tisku je ovlivněna parametry, které se dají nastavit na stroji. Mezi ně patří vzdálenost šablony od povrchu substrátu, úhel, tlak a rychlost třerky.

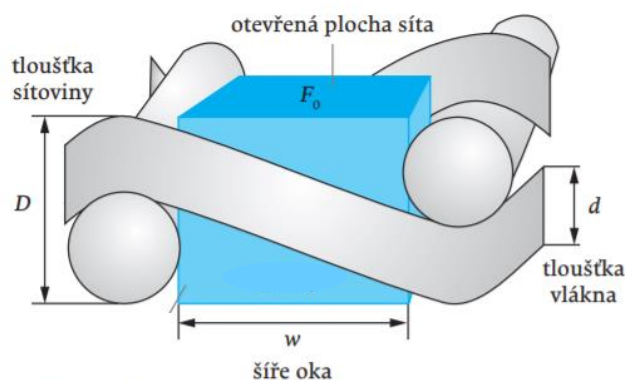


Obr. 19 Schéma přenosu tiskové barvy v sítotisku⁴⁰

Díky síťovému rámu nedochází k deformaci šablony, ke které by mohlo dojít působením tlaků a tahů při tisku. Rám musí být tedy dostatečně pevný a odolný. Stejně tak musí být odolný proti chemikáliím, barvám, ředidlům a vodě. Rámy se nejčastěji vyrábí z hliníku nebo oceli. Ocelové rámy jsou stabilnější a méně se deformují, jsou však oproti hliníkovým těžší a může dojít ke korozi. Samo napínací rámy jsou ze speciálních trubek lehkého kovu s rohovými spoji, a síťovina je do nich uchycena pomocí drážek v trubkách. Jejich výhodou je rychlá příprava síta a možnost upravovat jeho napnutí.

Síťovina je tkaná síť ze syntetických vláken nebo kovových drátů. Nejčastější syntetická vlákna jsou z polyesteru nebo polyamidu. Polyesterová vlákna jsou pevnější a tisk je přesnější. Polyamidová vlákna jsou pružnější a přizpůsobí se různě tvarovanému substrátu. Pro větší pevnost se vlákna pokovují. Pro odstranění elektrostatického náboje se vetkávají uhlíková vlákna odvádějící náboj. Ocelová vlákna se využívají v elektrotechnickém průmyslu. Podle způsobu tkaní se síťovina dělí na vazbu plátnovou (značí se L nebo PW) a keprovou (značí se K nebo TW), dále se uvádí uspořádání vláken v osnově a útku tkaniny.

Mezi parametry charakterizující vlastností síťoviny, zvané geometrie síťoviny, můžeme zařadit tloušťku vláken, šíři ok, tloušťku síťoviny, hustotu síťoviny a otevřenou plochu síta vyjadřující podíl otevřených ploch síťoviny k ploše. Geometrie síta limituje ostrost zobrazení tištěného motivu a tloušťku vrstvy tištěné barvy. Jednotlivé parametry jsou na obr. 20.



Obr. 20 Parametry charakterizující geometrii síťoviny⁴⁰

Šablony jsou vyrobené manuálně nebo fotochemicky. Při manuální výrobě se šablona vyřeže do šablonového filmu. U fotochemické šablony dochází k osvitlu fotocitlivé vrstvy skrze fotografický film s motivem. Následně dojde k vytvrzení exponovaných míst a vznikají tak netisknouce prvky. Pro zabránění rozptylu světla ve vláknech a podsvícení okrajů motivu při expozici se používají vlákna absorbující záření. Proto se používají síťoviny žluté značené Y (yellow) nebo nebarevné značené W (white). Pokud označíme síťovinu 110-40Y PW, má síťovina 110 vláken na 1 cm s tloušťkou vlákna 40 μm , je žlutá a tkaná plátnovou vazbou.

Sítotisk je využíváný v uměleckém a grafickém průmyslu, a to například při tisku výtvarných děl, grafických listů, plakátů či reklamních poutačů. Technický sítotisk nachází využití v automobilovém průmyslu, elektrotechnice nebo potisku skla. V textilním průmyslu se technika sítotisku využívá k potisku triček, konfekce a potisků pásových tkanin⁴⁰.

2.4.2 Digitální tiskové techniky bez formy

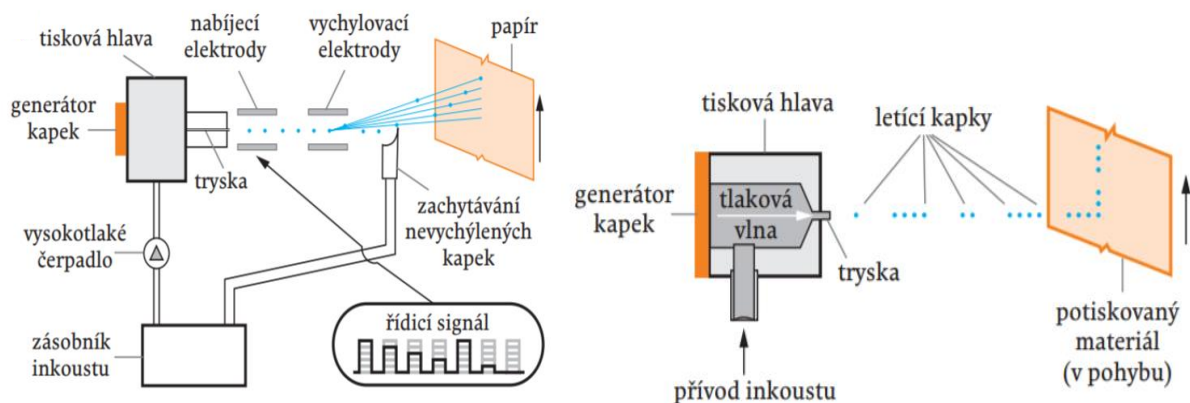
Charakteristikou digitálního tisku je absence tiskové formy. Tisk probíhá přímo z digitálních podkladů vložených do tiskového stroje. Někdy se značí jako beztlakový tisk, jelikož při tisku není tlak hlavním faktorem. Oproti klasickým tiskovým metodám se liší v použití rozdílných tiskových barev a konstrukcí strojů. Digitální forma zůstává až do fáze tisku, a tím se celý proces tisku urychlí a dojde ke zlevnění nákladů spojených s přípravou tiskové formy. Při digitálním tisku se může tisknout ihned a mohou se tisknout variabilní data⁴⁰.

2.4.2.1 Injektový tisk

Injektový či inkoustový tisk je nejjednodušší přímou tiskovou digitální technikou, kde je proud inkoustu vystřikován přímo na substrát tryskou. Na začátku má proud inkoustu spojitý profil a po čase se z něho začnou vytvářet kapičky. Existují dva principy tvorby kapek – kontinuální a drop-on-demand. Tisková hlava je přímo pod potištěným objektem. Hlava obsahuje několik kanálků, do kterých je přiváděn inkoust, a na jejichž koncích jsou trysky. Tisková hlava je pohyblivá a k tisku dochází jejím přejížděním. Některé stroje mohou mít několik tiskových hlav pro pokrytí celého tištěného objektu. Tisková hlava se v takovém případě nemusí pohybovat, což urychlí celý tiskový proces.

Proces kontinuálního tisku je založen na generování neustálého proudu kapek. Inkoust ze zásobníku je přiváděn do generátoru kapek, kde účinkem tlaku piezoelektrického krystalu dochází k vystřikování kapky mezi dva páry elektrod. Kapky mohou být nabíjené, tím se dají vychýlit a vytváří tak obraz. Binární vychylování je metoda, ve které kapky tvořící obraz nejsou nabíjeny a nabitě kapky jsou vychýleny, zachyceny a vráceny do zásobníku. U vícenásobného vychylování dochází k ovlivnění místa dopadu kapek velikostí elektrického náboje. Nenabitě kapky jsou vráceny do zásobníku a kapky s různým nábojem jsou vychylovány podle velikosti náboje a dopadají na různá místa.

U technologie drop-on-demand jsou generovány elektrické impulzy na základě digitálních podkladů a jsou vystřelovány pouze kapky tvořící obraz. Rozlišuje se tisk termální, piezoelektrický a elektrostatický. U termální metody má tisková hlava u trysky topné tělísko. Pokud topným tělískem projde elektrický proud, dojde k odpaření inkoustu, a rostoucí tlak vytlačí kapku z trysky. Když se sníží objem inkoustu a poklesne tlak, doplní se inkoust ze zásobníku. U Piezoelektrické metody elektrické pulzy jdoucí na elektrody piezoelektrického krystalu způsobí změnu jeho tvaru, a to způsobí tlakovou změnu tiskového kanálu. Tlaková vlna způsobí vystříknutí inkoustu z trysky. Poslední zmíněnou metodou je elektrostatický tisk, kdy je kapka vypuzena z trysky skrze elektrické pole mezi tiskovou hlavou a substrátem. Pro tvoření kapek je využíván Taylorův kužel. Tato technologie je zatím ve vývoji⁴⁰.



Obr. 21 Schéma kontinuálního procesu injektového tisku a technologie drop-on-demand⁴⁰

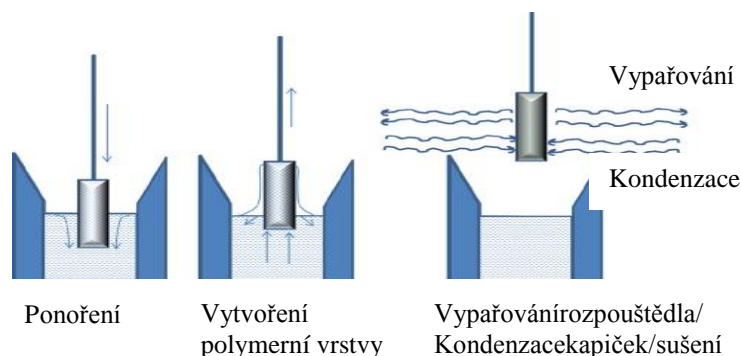
2.4.3 Ovrstvovací technologie

Natahování vrstev je pokrytí substrátu tenkou vrstvou specifického materiálu v kapalině (roztok, suspenze) nebo pevné fázi (prášek, nanočástice). Z hlediska produkce mohou být techniky rozděleny na laboratorní měřítko a provozní měřítko. Dipcoating a spin coating se řadí mezi metody využívající se v laboratorních podmínkách pro velmi malé ovrstvování v elektronických aplikacích. Poloprovozní technologie Roll-to-roll (R2R) je charakterizována velkým měřítkem a vysokou rychlostí.

2.4.3.1 Dip-coating

Dip-coating umožňuje nanášet tenké vrstvy na obou stranách substrátu současně. Schéma procesu metody je zachycené na obr. 22. Technika může být rozdělena do třech základních kroků. V prvním kroku je substrát ponořen do roztoku a zůstane v něm ponořen po určitou dobu, dokud není zcela pokryt roztokem. Druhým krokem je vynořování substrátu konstantní rychlostí a dochází k vytváření polymerní vrstvy. Přebytný roztok stéká zpátky do nádoby s roztokem. Posledním krokem je vypařování rozpouštědla a kondenzace kapiček.

Tloušťku filmu určuje koncentrace, viskozita, povrchové napětí roztoku a rychlost vytahování. Čím rychleji je substrát z roztoku vytahován, tím větší je tloušťka filmu. Nevýhodou je, že může dojít ke klínovému efektu, tedy k nerovnoměrné tloušťce nanesených vrstev spodní a vrchní části substrátu^{42, 43}.



Obr. 22 Schéma procesu dip-coatingu⁴⁴

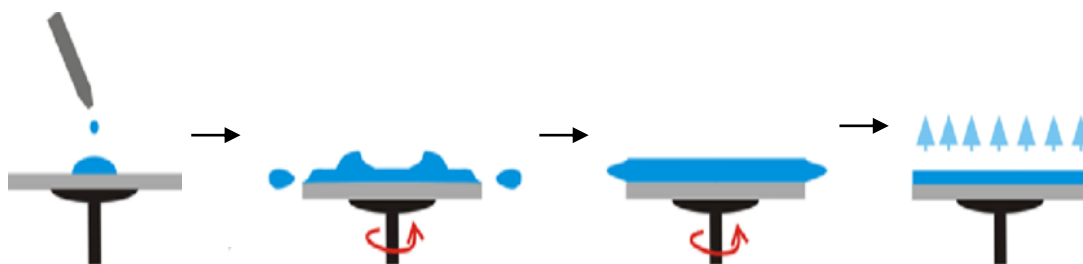
2.4.3.2 Spin-coating

Technologie spin-coating se využívá při nanášení vrstev v řádu nanometrů až mikrometrů pro rovinné substráty. Vrstva je nanášena pomocí tekavých suspenzí či roztoků. Proces spin-coatingu lze vidět na obr. 23. Princip metody je založen na nanesení malého množství suspenze do středu substrátu, který je uchycen horizontálně. Po nanesení dochází k rotaci substrátu o rychlosti až několika tisíc otáček za minutu. Díky odstředivým silám dochází k rovnoměrnému rozptřeni suspenze po celém povrchu substrátu. Přebytná suspenze odteče přes okraj. Posledním krokem je sušení nanesené vrstvy. Pokud tento proces zopakujeme, můžeme získat na jednom substrátu více vrstev.

Rozlišuje se spin-coating statický a dynamický. U statického nanášení je roztok nanesen na substrát a až poté je substrát roztočen. U dynamické metody je roztok nanesen přímo na rotující substrát⁴³.

Tloušťka filmu závisí na rychlosti otáčení, koncentraci materiálu a jeho rychlosti vypařování, která závisí na viskozitě, teplotě a vlhkosti.

Výhody těchto metod spočívají v její jednoduchosti a reprodukovatelnosti. Nevýhodou může být nanášení pouze jednoho druhu suspenze a velmi malé využití nanášené suspenze, jelikož velká část ze substrátu odteče a není využita⁴⁵.

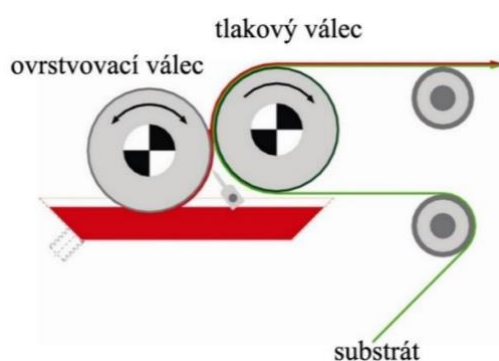


Obr. 23 Schéma procesu spin-coatingu⁴⁶

2.4.3.3 Roll-to-roll

Roll-to-roll (R2R) je skupina technik zahrnující kontaktní a kontinuální tisknouce procesy na flexibilní substrát mezi dvěma pohybujícími se válci. Mezi flexibilní materiál můžeme zařadit polyethylentereftalát, polyamid, papír nebo textilie. Pod techniku R2R zapadá mnoho metod, které využívají různé konstrukce tiskových jednotek. Pokud umístíme jednotky za sebou, dojde k vytvoření více vrstev. Dochází k malé spotřebě inkoustu a úspoře energie.

R2R proces využívá roztoky nebo disperze funkčních materiálů (inkousty, pasty). Je to hojně využívaná metoda s širokým uplatněním od potisku papíru, přes tisk funkčních membrán, fotografických filmů až po úzké filmy baterií nebo v textilním průmyslu. Jeho velká výhoda oproti sheet-to-sheet (S2S) technologii je založena na schopnosti velkokapacitní výroby, která umožňuje zvýšit produkční výkon a snížit výrobní náklady. Schematický obrázek ovrstvování hladkými válci R2R je znázorněn na obr. 24. Tlakový válec má často ocelové jádro a odolný gumový povrch. Tloušťku vrstvy ovlivňuje viskozita inkoustu nebo rychlost tisku⁴⁷.



Obr. 24 Schéma ovrstvování hladkými válci roll-to-roll⁴⁸

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité zařízení, chemikálie a software

Použité zařízení

- Výbojový vyvíječ ozonu, LifeTech
- Spektrofotometr Maya 2000 PRO, OceanOptics
- Spektrofotometr EyeOneExtreme, X-Rite
- Kombinovaný zdroj záření DT-MINI-2-GS, OceanOptics
- Analytické digitální váhy SPB 32, Scaltec
- Sušárna Venticell, MBT Medical Technology
- Ultrazvuková lázeň PS 02000A Ultrasonic
- Automatický aplikátor filmu TQC, Gamin
- Natahovací pravítko dle Bakera Elcometer 3520/1, Gamin
- Sítotiskový poloautomat RokuPrint 05
- Povrchově ošetřená PET folie Tenolan, Fatra
- UV LED zdroj UVLUX285-HL-3, Roithner LaserTechnik
- Q-SUN Xenon Test Chamber, Model Xe-1-B/S

Použité chemikálie

- Brilliant Green (BG), Krystalová violet' (KV), Orange I (OI), Fenolová červeň, Methylenová modř, Remazol brilliant blue R, Direct blue 71, Acid red 27, Reactive red 2, Sigma Aldrich
- Ethanol (Et-OH)
- Destilovaná voda (H₂O)
- Rozpouštědlo D (R_D)
- Roztok polymeru A (rP_A)
- Roztok polymeru L (rP_L)
- Roztok polymeru CH (rP_CH)
- Roztok polymeru F (rP_F)
- Roztok polymeru E (rP_E)
- Práškové plnivo A (PP_A) a jeho suspenze (sPP_A)
- Kalibrační činidlo C (KČ_C)
- Kalibrační činidlo F (KČ_F)

Použitý software

- Microsoft Office Word
- Microsoft Office Excel
- Gretag Macbeth Key Wizard V2.5-Eye-One
- Oceans Optics Spectra Suite
- Adobe Photoshop CS2

3.2 Příprava kompozic dozimetru s Brilliant green

3.2.1 Příprava kompozic s roztokem polymeru CH

Nejprve bylo do kádinky naváženo barvivo na analytických vahách a poté se k barvivu přidalo rozpouštědlo D. Vzniklý roztok se dal na dvě minuty do ultrazvukové lázně pro důkladné rozpuštění barviva. Poté se přisypalo práškové plnivo A, které bylo odměřeno pomocí kádinky s potřebným objemem. Nakonec se přidalo určené množství roztoku polymeru CH, jehož hmotnost byla zvážena. Připravená kompozice se nechala opět dvě minuty v ultrazvukové lázni. Složení připravených vzorků je uvedeno v tab. 1.

Tab. 1 Množství složek kompozic s polymerem CH, optimalizace množství barviva a polymeru

Vzorek	BG [mg]	rP_CH [g]	PP_A [ml]	R_D [ml]	Et-OH [ml]
BG_CH_2	2,0	4,0008	10,0	2,5	2,5
BG_CH_4	4,0	4,0023	10,0	2,5	2,5
BG_CH_6	6,1	4,0001	10,0	2,5	2,5
BG_CH_8	8,0	4,0004	10,0	2,5	2,5
BG_CH_10	10,1	4,0018	10,0	2,5	2,5
BG_CH_6.1	6,0	3,0005	10,0	2,5	2,5
BG_CH_6.2	6,2	5,0012	10,0	2,5	2,5

3.2.2 Příprava kompozic s roztokem polymeru F

3.2.2.1 Příprava zásobní suspenze práškového plniva A

Před samotnou přípravou kompozice byla vytvořena suspenze práškového plniva. Nejprve se plnivo odměřovalo v objemových jednotkách pomocí kádinky s vyznačeným objemem. Nicméně tato metoda nebyla zcela přesná. Jako nejlepší se nakonec osvědčilo navažování jeho zásobní suspenze vzniklé rozpuštěním plniva v rozpouštědlech.

Postup přípravy byl takový, že do kádinky bylo odměřeno 200 ml práškového plniva A, do kterého bylo napipetováno 40 ml rozpouštědla D a 40 ml ethanolu. Roztok se nechal 10 minut v ultrazvukové lázni za občasného promíchání skleněnou tyčinkou. Po důkladném rozmíchání se roztok uzavřel do skladovací vialky. Před každým použitím byl roztok vložen na dvě minuty na třepačku, aby se promíchaly případné usazeniny.

3.2.2.2 Příprava kompozic

Kompozice se připravovaly tak, že se navážilo barvivo na analytických vahách do kádinky. Poté byla do kádinky navážena suspenze práškového plniva A, ve kterém se barvivo rozpustilo, jelikož suspenze obsahovala rozpouštědla. Pro rychlejší rozpuštění barviva se kádinka vložila na dvě minuty do ultrazvukové lázně. V dalším kroku se přidal roztok polymeru F, jehož množství se odvažovalo na analytických vahách. Jako poslední bylo přidáváno kalibrační činidlo C pro zlepšení tiskových vlastností a lepší reakci mezi vrstvou kompozice a ozonem, popřípadě činidla měnící pH. Jako kyselé činidlo byla použita kyselina octová a jako zásadité kalibrační činidlo F. Činidla byla opět odvážena na analytických vahách a dávkována po kapkách pipetou. Výsledná kompozice se vložila na dvě minuty do ultrazvukové lázně k důkladné homogenizaci. Složení jednotlivých složek kompozic je uvedeno v následujících tabulkách (tab. 2 a tab. 3).

Tab. 2 Množství složek kompozic s polymerem F, optimalizace množství kalibračního činidla C

Vzorek	BG [mg]	rP_F [g]	sPP_A [g]	KČ_C [g]
BG_F	6,0	4,0010	4,0007	-
BG_F_0,3	6,1	4,0015	4,0012	0,3005
BG_F_0,5	6,0	4,0008	4,0018	0,5011
BG_F_0,8	5,9	4,0012	4,0009	0,8008
BG_F_1,0	6,0	4,0008	4,0005	1,0014

Tab. 3 Množství složek kompozic s polymerem F, kde byl zkoumán vliv pH

Vzorek	BG [mg]	rP_F [g]	sPP_A [g]	Kys. octová [g]	KČ_F [g]
BG_F_kys.	6,0	4,0009	4,0003	0,2001	-
BG_F_zás.	6,0	4,0012	4,0009	-	0,2008

3.3 Příprava kompozic dozimetru s Krystalovou violetí

Postup příprav kompozic s Krystalovou violetí probíhal stejně jako u kompozic s barvivem Brilliant green, stejné byly i prováděné experimenty. Přípravovaly se kompozice s roztokem polymeru CH, které se natahovaly pomocí Bakerova pravítka. Jejich složení je uvedeno v tab. 4. Tab. 5 popisuje složení kompozic, u kterých se optimalizovalo množství kalibračního činidla C, pro tisk sítotiskovou metodou. V tab. 6 jsou uvedeny navážky vzorků, kterým bylo měněno pH pomocí kyseliny octové a kalibračního činidla F.

Tab. 4 *Množství složek kompozic s polymerem CH, optimalizace množství barviva*

Vzorek	KV [mg]	rP_F [g]	PP_A [ml]	R_D [ml]	Et-OH [ml]
KV_CH_10	10,1	4,0017	10,0	2,5	2,5
KV_CH_8	7,9	4,0008	10,0	2,5	2,5
KV_CH_6	6,0	4,0009	10,0	2,5	2,5
KV_CH_4	4,1	4,0011	10,0	2,5	2,5
KV_CH_2	2,2	4,0013	10,0	2,5	2,5

Tab. 5 *Množství složek kompozic s polymerem F, optimalizace množství kalibračního činidla C*

Vzorek	KV [mg]	rP_F [g]	sPP_A [g]	KČ_C [g]
KV_F	6,1	4,0014	4,0014	-
KV_F_0,3	6,0	4,0013	4,0013	0,3002
KV_F_0,5	6,0	4,0004	4,0004	0,5009
KV_F_0,8	5,9	4,0015	4,0010	0,8012
KV_F_1,0	6,2	4,0001	4,0001	1,0006

Tab. 6 *Množství složek kompozic s polymeru F, kde byl zkoumán vliv pH*

Vzorek	KV [mg]	Libra Print [g]	sPP_A [g]	Kys. octová [g]	KČ_F [g]
KV_F_zás.	6,1	4,0011	4,0005	0,2005	-
KV_F_kys.	6,0	4,0009	4,0071	-	0,2009

3.4 Příprava kompozic dozimetru s Orange I

3.4.1 Příprava kompozic s roztokem polymeru F

Pokud bylo barvivo rozpouštěno v ethanolu a rozpouštědlo D, tak se nejprve navážilo určené množství barviva do kádinky. K barvivu byla přidána suspenze práškového plniva, jehož množství bylo odváženo na analytických vahách. Suspenze se nechala sonifikovat v ultrazvuku dvě minuty, aby došlo k rozpuštění barviva v ethanolu a rozpouštědlo D, nacházejících se v suspenzi práškového plniva A. Poté byl přidán roztok polymeru F, kalibrační činidlo C, popřípadě kalibrační činidlo F, měnící pH. Činidla se do kompozice přikapávala pomocí pipety a jejich množství byla odvažována na analytických vahách. Výsledná kompozice se dala se opět na dvě minuty do ultrazvuku. Složení kompozice je uvedeno v tab. 7.

Tab. 7 Množství složek kompozice s roztokem polymeru F pro Orange I v ethanolu

Vzorek	OI [g]	rP_F [g]	sPP_A [g]
OI_F	0,0045	2,0011	2,0009

3.4.2 Příprava kompozice s roztokem polymeru E

3.4.2.1 Příprava zásobního roztoku polymeru E

Při přípravě zásobního roztoku polymeru E bylo odměřeno do kádinky 100 ml destilované vody. Do kádinky se přidalo magnetické míchadélko a kádinka se umístila na magnetickou míchačku. Do plastové lodičky na vážení se navážilo 10 g polymeru E, který byl postupně přidáván do vody. Pokud by se přidal všechn polymer najednou, mohlo by dojít k tomu, že by se nerozpustil, případně by se doba rozpouštění výrazně prodloužila. Kádinka se míchala přibližně hodinu, dokud nedošlo k úplnému rozpouštění polymeru.

3.4.2.2 Příprava kompozic

Příprava kompozic probíhala tak, že se nejdříve navážilo barvivo do kádinky a jako rozpouštědlo a zároveň pojivo byl použit zásobní roztok polymeru E, který obsahoval vodu jako rozpouštědlo a samotný polymer E jako pojivo. Množství polymeru E bylo kontrolováno pomocí analytických vah. Poté byla kádinka vložena na dvě minuty do vodní ultrazvukové lázně k důkladnému rozpouštění barviva a homogenizaci kompozice. Jako poslední byly přidávány činidla. Množství jednotlivých složek připravovaných kompozic jsou v tab. 8.

Tab. 8 *Množství složek kompozic s roztokem polymeru E pro Orange I ve vodě*

Vzorek	OI [mg]	rP_E [g]	sPP_A [g]	KČ_F [g]	KČ_C [g]
OI_E_4	4,1	2,0008	2,0003	-	-
OI_E_8	8,0	2,0005	2,0007	-	-
OI_E_0,5 KČ_F	8,0	2,0003	2,0007	0,5002	-
OI_E_0,1 KČ_F	8,0	2,0010	2,0009	0,1006	-
OI_E_KČ_C	8,2	2,0004	2,0005	-	0,4009
OI_E_KČ_F+KČ_C	8,0	2,0005	2,0011	0,5008	0,4006

3.5 Tisk připravených kompozic

3.5.1 Natažení kompozic pomocí pravítka dle Bakera

První kompozice s barvivem Brilliant green a Krystalová violet byly natahovány pomocí pravítka dle Bakera (Elcometer 3520) pomocí automatického aplikátoru TQC, který slouží k natahování vrstev o přesné a rovnoměrné tloušťce. Ocelové Bakerovo pravítko je válcový aplikátor se čtyřmi aplikačními čtvercovými stranami. Každá strana má definovanou tloušťku a otáčením stran se změni tloušťka mokré vrstvy, která může být 30, 60, 90 nebo 120 μm . Do automatického aplikátoru TQC se uchyť substrát, na který bude natažena vrstva a nastaví se rychlost natahování. Bakerovo natahovací pravítko se položí na substrát a před pravítko se nanese kompozice. Po spuštění aplikátoru je barva automaticky tažena pomocí pravítka vpřed a dojde k natažení vrstvy. Rychlost natahování byla nastavena na $0,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, velikost substrátu (bílá tisková PET fólie) odpovídala formátu A4 a tloušťka mokrých vrstev byla 90 μm . Po natažení byly vrstvy sušeny v sušárně po dobu 2 minut při 100 °C.

3.5.2 Tisk kompozic metodou sítotisku

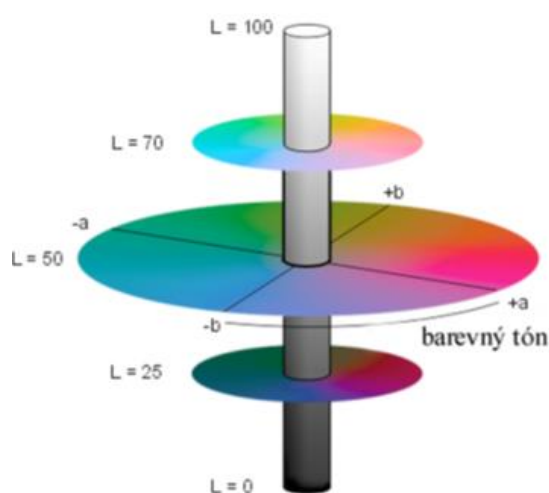
Hlavní tiskovou metodou byl sítotisk, kterým byly tištěny všechny kompozice s barvivem Orange I a s výjimkou prvních testovaných kompozic byl použit i pro barvivo Brilliant green a Krystalovou violet. Jako substrát sloužila bílá tisková PET fólie. Používaná síta měla 90 ok na 1 cm, což je vhodné síto pro krycí tisk na papír a plasty s hladkým povrchem.

Zvolené síto bylo pomocí šroubů upevněno do sítotiskového poloautomatu. Před každým tiskem se vždy nastavovaly tiskové pozice. Dolní pozice síta byla nastavena tak, aby mezi substrátem a sítem byly 2 mm. Horní pozice byla nastavena na maximum. Pravá pozice byla nastavena tak, aby předtěrka byla před tištěným motivem, a levá pozice byla nastavena tak, aby těrka byla těsně za tištěným motivem. Rychlost tisku byla 50 % a přítlak těrky + 1 cm. Samotný tisk je pak mechanickou záležitostí, kdy se na síto rozlije kompozice, kterou těrka protlačí mezi oky síta na substrát tam, kde není šablona. Vytištěné vzorky byly sušeny na vzduchu při laboratorní teplotě.

3.6 Měření spekter a barevné změny vzorků

Lidské oko vnímá barvu jako subjektivní vjem a objektivním vyjádřením toho vjemu se zabývá kolorimetrie. Pro standardizaci kolorimetrického hodnocení může být použit barevný model $L^*a^*b^*$, který byl navržen komisí CIE, která definovala spektrální citlivost oka a standardního pozorovatele. Tento barvový model je nezávislý na zařízení, a to ho umožňuje používat jako model referenční.

Pro popis barvy využívá tři složky, které jsou znázorněny na obr. 25. První složka je měrná světlost L^* , která je na vertikální ose a nabývá hodnot z intervalu 0 (černá) až 100 (bílá). Chromatické osy a^* a b^* jsou v horizontální rovině. Na chromatické ose a^* jsou záporné hodnoty zelené, které přecházejí do kladných hodnot, které jsou červené. V případě osy b^* jsou hodnoty záporné modré a kladné žluté⁴⁰.



Obr. 25 Barvé prostory znázorněné pomocí souřadnic $L^*a^*b^*$ ⁴⁹

U usušených kompozic natištěných na tiskových fóliích, byla před expozicí ozonem změřena spektrofotometrem X-Rite Eye One Xtreme reflektanční spektra a barvé souřadnice $L^*a^*b^*$. V softwaru Gretag Macbeth Key Wizard V2.5-Eye-One byl spektrofotometr nastaven pro 2° fotometrického pozorovatele a na osvětlení D50. Reflektanční spektrum bylo měřeno v intervalu 380 až 730 nm s krokem 10 nm. Měření probíhalo vždy na stejné bílé keramické destičce a spektrofotometr byl nakalibrován na bílý standard.

3.6.1 Zpracování dat ze spektrofotometru

Naměřená data vzorků ze spektrofotometru byla zaznamenávána do programu MS Excel, kde se dále zpracovávala do grafu. Naměřená reflektance (R) byla logaritmicky přepočtena na výraz $-\log R$. Výraz $-\log R$ může být nahrazen výrazem spektrální optická hustota. Hodnoty spektrální optické hustoty byly vynášeny do grafů v závislosti na vlnové délce. Pro některé účely bylo vhodné vyjadřovat závislosti relativní optické hustoty, tedy podílu spektrální optické hustoty v čase t a v čase nula.

Barvé souřadnice $L^*a^*b^*$ byly zpracovány do barevných škál v programu Adobe Photoshop CS2. Barvový prostor CIELAB navíc umožňuje výpočet objektivní barvé

odchylky ΔE^* z odchylek měrné světlosti ΔL^* a odchylek chromatických souřadnic Δa^* a Δb^* . Barvová odchylka je dána vztahem (11) a znamená geometrickou vzdálenost dvou barev v modelu $L^*a^*b^*$.

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (11)$$

Čím má barvová odchylka nižší hodnotu, tím jsou barvy podobnější, naopak čím větší má hodnotu, tím jsou barvy od sebe lépe rozeznatelné. Pro lepší hodnocení byla stanovena stupnice, která udává stupeň neshody dvou barev. V tab. 9 je uveden její popis. Do hodnoty barvové odchylky 4 je neshoda barev vnímaná jako ještě jako nerušící^{41, 49}.

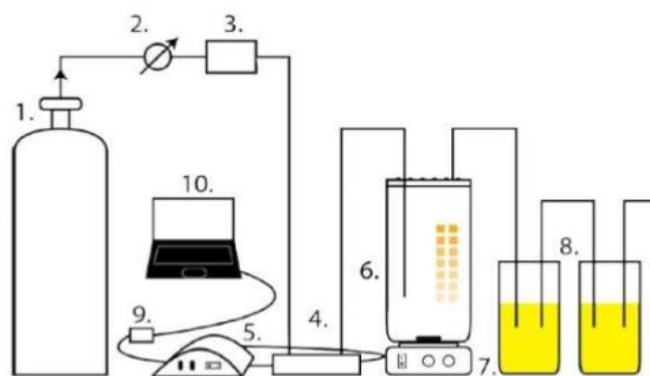
Tab. 9 Hodnocení odchylek mezi barvami

ΔE^*_{ab}	Rozdíl
0,5 až 2	Rozdíl vnímaný jako barevná shoda
2 až 4	Rozdíl barev vnímatelný jen při přímém porovnání
4 až 8	Rozdíl barev vnímatelný, i když není možné přímé porovnání
Větší než 8	Výrazný rozdíl barev

3.7 Expozice ozonem

Vzorky se změřenými barvovými souřadnicemi a reflektančními spektry byly přilepeny na průhlednou fólii a umístěny do reakční komory. Komora je tvořena z válce o objemu 1600 cm³. Na vrchu válce je víko s těsněním a po vložení vzorků se víko zašroubuje pomocí šroubků, tím se zajistí izolace od okolního prostředí a zabrání se úniku ozonu. Vzorky byly odebírány z komory v 5, 10, 15 nebo 30minutových intervalech podle citlivosti kompozice k ozonu tak, aby byla zajištěná postupná degradace barvy. Každému vzorku po expozici byla změřena spektra a barvové souřadnice.

Schéma aparatury je na obr. 26. Stlačený vzduch proudí z tlakové láhve přes průtokoměr, díky němuž je možné regulovat průtok vzduchu. Z průtokoměru je vzduch dále veden do ozonizátoru, ze kterého se generuje ozon. Vzniklý ozon dále prochází křemennou 10 cm kyvetou. Na křemennou kyvetu jsou přes kolimátor připojena optická vlákna. Jedno vlákno vede z deuteriového zdroje do kyvety a druhé vede z kyvety do vláknového USB spektrofotometru Maya 200 PRO s diodovým polem napojeným na počítač. Absorbance ozonu je po celou dobu expozice udržována na konstantní hodnotě 0,05 díky nastavení ozonizátoru a průtoku vzduchu. Hodnota absorbance je měřena pomocí softwaru SpectraSuite. Z kyvety proudí ozon do reakční komory, kde se nachází vzorky. Reakční komora je umístěna na magnetické míchačce a uvnitř komory se nachází magnetické míchadélko, které zabrání hromadění ozonu na jednom místě. Nespotřebovaný ozon je spotřebován v promývacích Drechslerových nádobách, obsahující roztok jodidu sodného. Celá aparatura je umístěna v digestoři.



Obr. 26 Aparatura: (1) tlaková láhev, (2) průtokoměr, (3) ozonizátor, (4) křemenná kyveta, (5) deuteriová UV lampa, (6) reakční komora, (7) magnetická míchačka, (8) Drechslerovy promývací nádoby, (9) spektrometr, (10) počítač

3.7.1 Výpočet dávky ozonu

Stálá koncentrace ozonu byla udržována pomocí konstantní hodnoty absorbance, která byla nastavena na hodnotu 0,05 pomocí spektrofotometru Maya a programu Ocean Optics. Absorbanci bylo možno regulovat pomocí průtoku vzduchu a nastavení ozonizátoru. Dále se ví, že absorpční maximum ozonu je ve vlnové délce 254 nm a hodnota absorpčního molárního koeficientu pro tuto vlnovou délku je $3000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Délka křemenné kyvety, tedy optická dráha, je 10 cm. Na základě těchto hodnot pak lze vypočítat koncentraci ozonu přes Lambert-Beerův zákon, který popisuje rovnice (12).

$$c = \frac{A}{\varepsilon \cdot l}$$

$$c = \frac{0,05}{3000 \cdot 10}$$

$$c = 1,66 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (12)$$

Dávka ozonu (H) byla vypočtena na základě konstantní koncentrace ozonu, která byla vynásobena dobou, po kterou byly vzorky vystaveny ozonu (t). Pro výpočet dávky ozonu v jednotkách $\text{mg} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ byl použit vztah (13), s příkladem dosazení expoziční doby 15 minut. Hodnoty dávek ozonu při různých dobách expozice jsou uvedeny v tab. 10.

$$H_1 = c \cdot t$$

$$H_1 = \frac{A \cdot 10^6 \cdot M_r}{\varepsilon \cdot l} \cdot t$$

$$H_1 = \frac{0,05 \cdot 10^6 \cdot 48}{3000 \cdot 10} \cdot \frac{15}{60}$$

$$H_1 = 20 \text{ mg} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3} \quad (13)$$

Při výpočtu dávky ozonu v jednotkách ppm · h (w) byla dávka ozonu podělena hustotou vzduchu při teplotě 25 °C. Vztah (14) byl použit pro výpočet s ukázkou dosazení expozičního času 15 minut. Hodnoty dávek ozonu pro různé časy jsou opět uvedeny v tab. 10.

$$H_2 = \frac{H_1}{\rho_{(\text{hustota vzduchu při } 25^\circ\text{C})}}$$

$$H_2 = \frac{20}{1,1845} \quad (14)$$

$$H_2 = 16,88 \text{ ppm} \cdot \text{h (w)}$$

Tab. 10 Hodnoty dávek ozonu při různých časech expozice

t [min]	H ₁ [mg · h · m ⁻³]	H ₂ [ppm · h (w)]
5	6,67	5,63
10	13,33	11,26
15	20,00	16,88
30	40,00	33,77
45	60,00	50,65
60	80,00	67,54
75	100,00	84,42
90	120,00	101,31
120	160,00	135,08

3.8 Testy stárnutí připravovaných dozimetrů

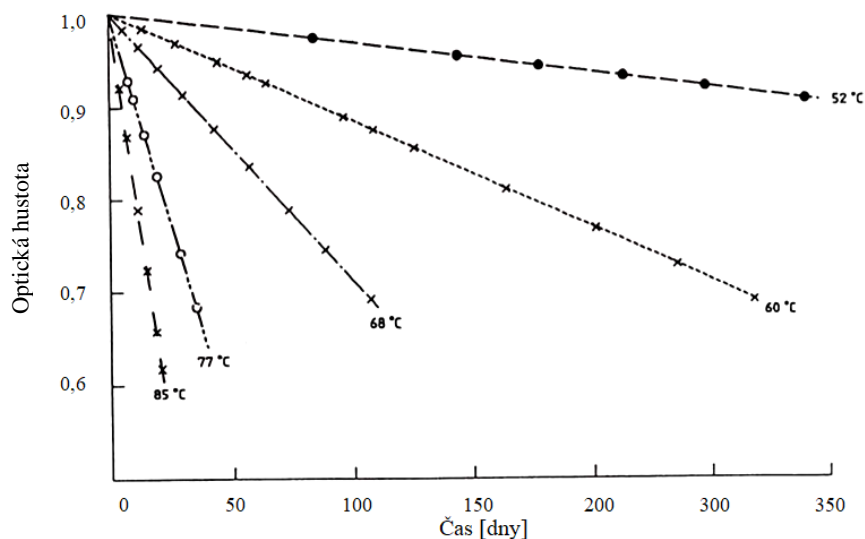
Byla potřeba provést testy, na základě kterých se dají zjistit vhodné podmínky pro dlouhodobé skladování připravovaných dozimetrů. Byl prováděn urychlený teplotní test, tzv. Arrheniův temnostní test stability, pro zjištění dlouhodobého skladování ve tmě. Dále byl zkoumán vliv slunečního záření ve sluneční komoře Q-SUN a byl sledován dlouhodobý vliv interiérového osvětlení pomocí LED zdroje.

3.8.1 Teplotní test (Arrheniův temnostní test stability)

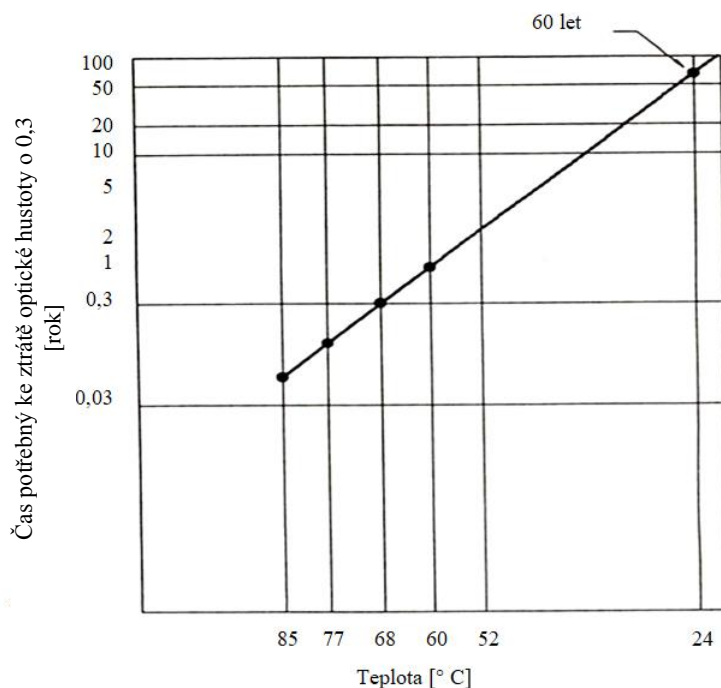
Tento test pro měření stability barevných filmů, fotografií a tiskovin je normován mezinárodní organizací pro standardizaci (ISO), jako norma ISO 10977:1993 (E). Stabilní test pro temnostní skladování využívá Arrheniovu rovnici, která popisuje vztah mezi teplotou a rychlostí chemické reakce, jelikož je stárnutí závislé zejména na teplotě. Obecně dá říci, že čím vyšší teplota je, tím reakce probíhají rychleji.

V samotném testu musí být použity nejméně čtyři rozdílné teploty s rozsahem alespoň dvaceti stupňů a s konstantní vlhkostí. Výsledkem zpracovaných dat z testu jsou grafy na obr. 27 a obr. 28. V prvním grafu (obr. 27) můžeme vidět vynesené závislosti optické hustoty na čase pro pět různých teplot. V tomto grafu se zvolí specifická hodnota, která

indikuje ztrátu původní optické hustoty. V tomto případě byla zvolena ztráta optické hustoty z původní hodnoty o hodnotu 0,3, tedy hodnota 0,7. V hodnotě zvoleného poklesu optické hustoty se odečte z grafu odpovídající čas. Tento čas se použije v grafu (obr. 28), který má závislost času, při kterém dojde ke ztrátě optické hustoty o 0,3 z původní hodnoty na teplotě. To se provede pro všechny teploty a tím se získá kompletní graf, který je následně extrapolován na nižší teploty⁵⁰.



Obr. 27 Arrheniův temnostní test stabilit – graf závislosti optické hustoty na čase⁵⁰



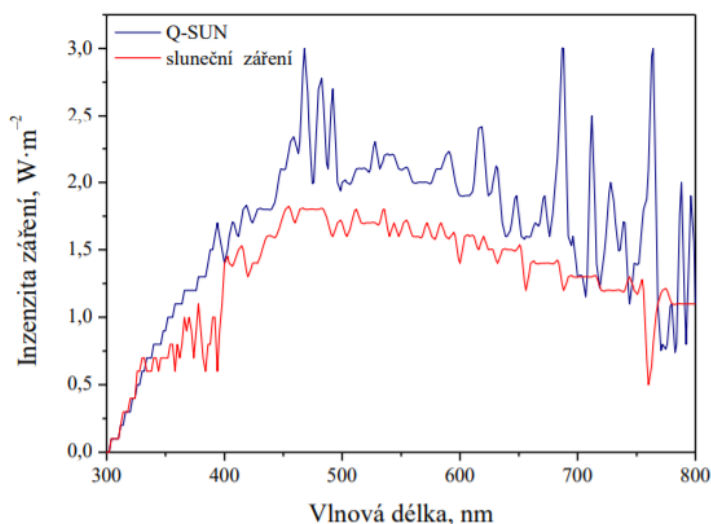
Obr. 28 Arrheniův temnostní test stability (extrapolace na 24 °C) – graf závislosti času potřebného ke ztrátě optické hustoty o 0,3 z původní hodnoty na teplotě⁵⁰

Výhodou Arrheniova testu je, že na základě krátkodobého testování lze předpovědět dlouhodobou stabilitu barviv při temnostním skladování. U přirozeného stárnutí barviv za normálních podmínek by se mohlo čekat i několik desítek let. Další výhoda spočívá v tom, že je testováno pouze minimum teplot, které mohou být extrapolovány na daleko nižší teploty.

3.8.2 Test stárnutí slunečním zářením v Q-SUN

V testu pro urychlené stárnutí slunečním zářením byly vzorky ozařovány ve sluneční komoře Q-SUN obsahující xenonovou výbojku simulující sluneční záření. Přístroj má měnitelný outdoorový a indoorový filtr upravující spektrum xenonové lampy. Outdoorový filtr simuluje sluneční záření venku a indoorový filtr imituje sluneční záření dopadající přes okenní sklo, kde dochází k částečnému odfiltrování UV-B složky.

Při ozařování byl použit outdoorový filtr a spektrální intenzita záření při vlnové délce 340 nm byla nastavena na $0,47 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$. Nastavení odpovídá slunečnímu záření v poledne při jasné obloze. Spektrum nastaveného a slunečního záření je na obr. 29. Zbytek vlnových délek je dopočítán dle slunečního spektra.



Obr. 29 Spektrum slunečního záření v poledne při jasné obloze a spektrum záření ve sluneční komoře s využitím outdoorového filtru s intenzitou záření $0,47 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$ při 340 nm

3.8.3 Test stárnutí interiérovým osvětlením pomocí LED zdroje

Dalším experimentem byl test stárnutí interiérovým osvětlením, kdy byly dozimetry ozařovány LED zdrojem v temné komoře. Intenzita osvětlení se dala nastavit skrze výšku světelného zdroje, jejíž hodnota byla ověřována pomocí radiometru. Vzorky byly umístěny na Petriho misku, která byla ve stejné výšce jako sonda radiometru. Petriho miska byla pokryta černou textilií, aby nedocházelo k odrazu. Intenzita osvětlení byla nastavena na 5000 lx a se zvyšujícím se časem ozařování docházelo ke zvyšující se dávce osvitu. Průměrná intenzita interiérového osvětlení je 450 lx, tudíž záření bylo více než desetkrát větší.

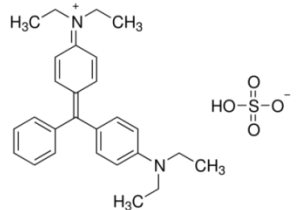
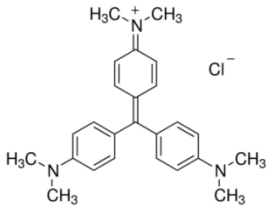
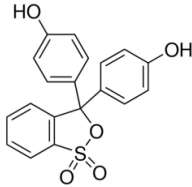
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

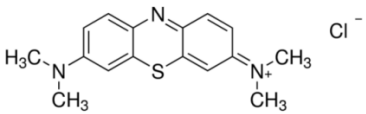
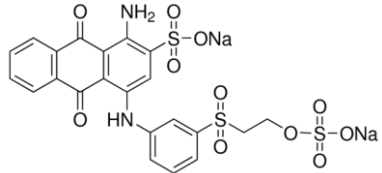
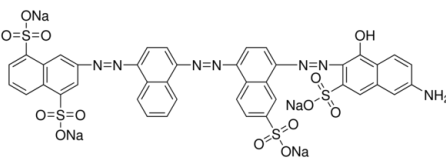
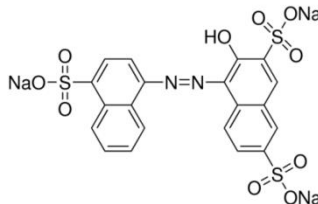
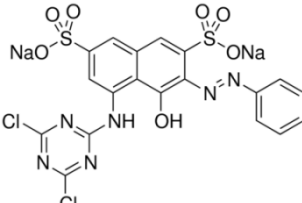
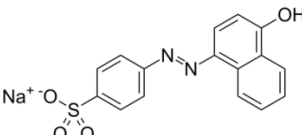
4.1 Výběr barviva a látek potřebných pro vytvoření dozimetru

Před samotnou přípravou ozonového dozimetru bylo potřeba najít vhodné barvivo, které by reagovalo s ozonem a zároveň, aby jeho degradace byla dostatečně viditelná. Nejprve byla vytvořena rešerše o barvivech reagujících s ozonem (kapitola 2.2). Na základě struktury barviva a studií popisujících degradaci barviva ozonem byly prováděny experimenty s různými barvivy. Snahou bylo najít barvivo, které nebylo publikované ve spojitosti s pasivními ozonovými dozimetry, a tím vytvořit zcela nový dozimetr.

Pokud se vybralo barvivo, bylo nezbytné přidat další látky potřebné pro vytvoření funkčního dozimetru. Výběr dalších látek souvisel s vybraným barvivem. Muselo se najít rozpouštědlo, ve kterém se dané barvivo rozpouštělo. Na základě rozpouštědla bylo následně zvoleno pojivo, respektive polymer, který musel být s daným rozpouštědlem kompatibilní. Polymer slouží pro stabilizaci vrstvy z hlediska mechanické odolnosti. K připravovaným kompozicím se přidávalo vždy stejné plnivo, které zpřístupnilo vrstvu pro ozon, a zároveň se jím dala korigovat viskozita kompozic. Experimentálně zkoumaná barviva a k nim zjištěná vhodná rozpouštědla a polymery jsou uvedené v tab. 11. Jako poslední byla přidávána kalibrační činidla ovlivňující rychlost reakce a vlastnosti připravených vrstev či látky ovlivňující pH připravovaných kompozic. Pokud byly vybrané vhodné látky pro danou kompozici, bylo velice důležité najít jejich optimální množství.

Tab. 11 Vlastnosti zkoumaných barviv s jejich vhodnými rozpouštědly a polymery

Barvivo	Rozpouštědlo	Polymer	Druh barviva, vzorec
Brilliant green	Ethanol, R_D	rP_F, rP_CH	Trifenylmethanové 
Krystalová violet'	Ethanol, R_D	rP_F, rP_CH	Trifenylmethanové 
Fenolová červen	Voda	rP_E	Trifenylmethanové 

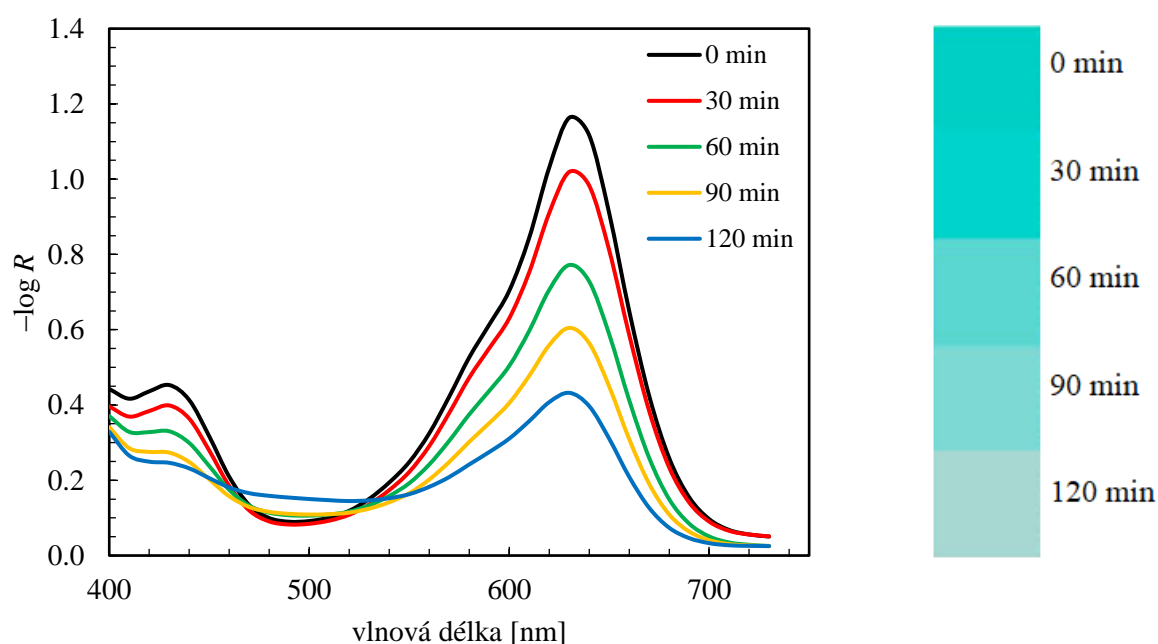
Methylenová modř	Voda	rP_E	Antrachinonové 
Remazol Brilliant Blue R	Voda	rP_A, rP_L	Antrachinonové 
Direct Blue 71	Voda	rP_A, rP_L, rP_E	Azobarvivo 
Acid Red 27	Voda	rP_A, rP_L	Azobarvivo 
Reactivred 2	Ethanol, R_D	rP_F	Azobarvivo 
Orange I	Voda, R_D, Ethanol	rP_E	Azobarvivo 

4.2 Ozonový dozimetr s barvivem Brilliant green

Barvivo Brilliant green bylo vybráno na základě poznatků z publikace (kapitola 2.2.1.1) popisující degradační mechanismus barviva BG vlivem ozonu. I přesto, že autoři pravděpodobně špatně uvedli název barviva a jednalo se o Malachite green, předpokládá se, že reakce i degradační mechanismus jsou obdobné, jelikož barviva mají velice podobnou strukturu.

4.2.1 Vyhodnocení kompozice s roztokem polymeru CH

První prováděné experimenty se zaměřily na zjištění optimálního množství barviva a roztoku polymeru CH. Polymer CH byl použit, jelikož je vhodný pro nanášení vrstev pravítkem dle Bakera, kterým byly první kompozice nanášeny. Tento polymer zároveň umožňuje pronikání ozonu do vrstev. Spektra kompozice BG_CH_6 s optimálním množstvím barviva a polymeru CH jsou na obr. 30. Vzorky byly proměřovány spektrofotometrem v 30minutových intervalech s celkovou dobou expozice 120 minut, tedy s dávkou ozonu $135,08 \text{ ppm} \cdot \text{h}$ (w). Naměřená spektra mají pík ve viditelné oblasti při vlnové délce 630 nm a se zvyšující se dávkou ozonu docházelo k rapidnímu poklesu píku způsobeného degradací barviva. Barvu dozimetru po jednotlivých dávkách ozonu lze vidět na barevném etalonu na obrázku vpravo od grafu.



Obr. 30 Spektra kompozice BG_CH_6 během ozonové expozice a příslušná barevná škála. Vrstva byla natažena pomocí Bakerova pravítka s tloušťkou mokré vrstvy $90 \mu\text{m}$

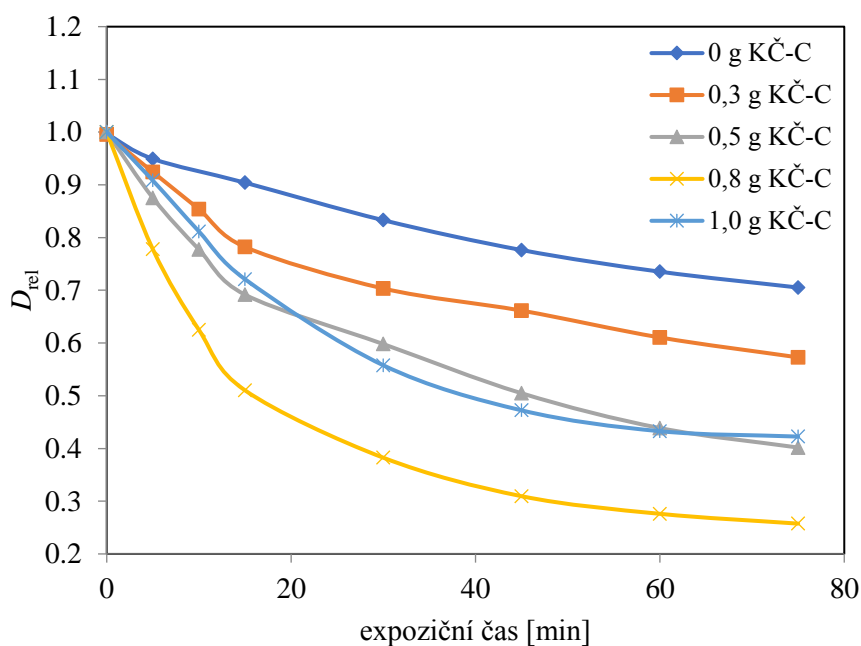
4.2.2 Vyhodnocení kompozice s roztokem polymeru F

Z důvodu rychlejšího tisku a možností výběru různých tiskových šablon nahradil sítotisk natahování vrstev pomocí pravítka dle Bakera. Zjistilo se však, že polymer CH nebyl vhodný pro tuto tiskovou metodu, jelikož neměl vhodné vlastnosti a viskozitu na sítotisk. Kompozice byly špatně tisknutelné a síto se obtížně čistilo. Jako polymer vhodný pro sítotisk byl nakonec zvolen polymer F, respektive jeho roztok. Při přípravě kompozic s polymerem F se vycházelo z kompozice s optimálním množstvím barviva a polymeru CH (kompozice BG_CH_6), kdy se zachoval stejný poměr barviva a polymeru. Změnil se postup odměřování práškového plniva, který se začal připravovat jako suspenze spolu s rozpouštědly. Navíc se přidávalo kalibrační činidlo C. Sítotiskem vytisknuté vrstvy byly tenčí než vrstvy natažené pravítkem dle Bakera a vrstvy se tak staly o něco světlejší.

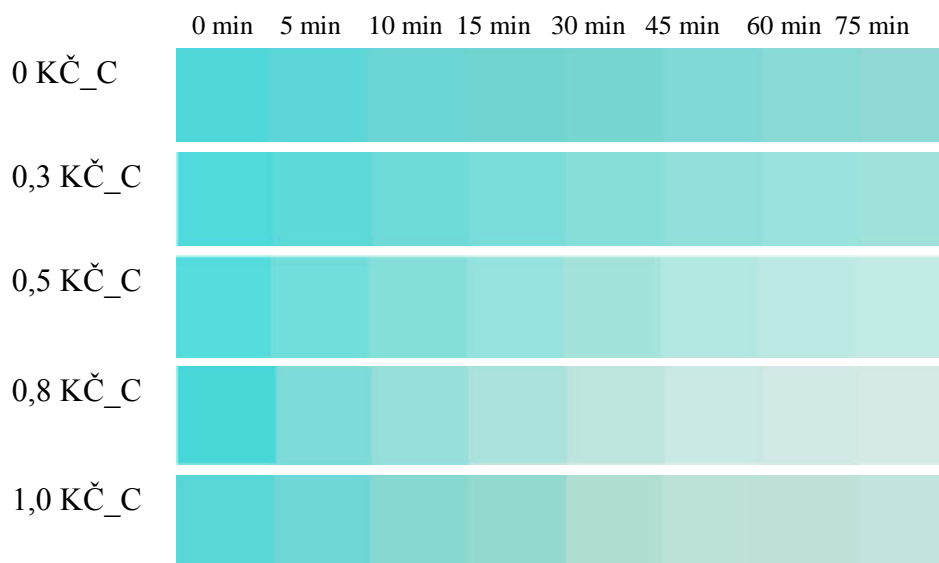
4.2.2.1 Vliv kalibračního činidla C na reakci

Sítotiskem vytisknuté kompozice pro testování vlivu kalibračního činidla C a zjišťování jeho optimálního množství se nechaly exponovat ozonem celkem 75 minut s výslednou dávkou ozonu $84,42 \text{ ppm} \cdot \text{h (w)}$. Vzorky ze začátku degradovaly rychleji, proto se jako počáteční interval měření reflektančních spekter zvolil 5 minut. Poté se rychlost degradace začala zpomalovat a po 15 minutách expozice se interval měření zvolil na 15 minut, což zajistilo viditelný přechod degradace.

Ze získaných výsledků se dá konstatovat, že kalibrační činidlo C má na reakci značný vliv. Rychlost degradace kompozic s různým přídavkem kalibračního činidla C je znázorněna v grafu závislosti relativní optické hustoty na expozičním čase (obr. 31). Z grafu je patrné, že nejméně citlivá kompozice vůči ozonu byla bez přídavku kalibračního činidla C. Čím více bylo činidla přidáváno, tím více byla reakce vůči ozonu citlivější a degradace barviva, a tím i jeho odbarvení, bylo rychlejší. To však platilo pouze do přídavku 0,8 g kalibračního činidla C. Pokud byl přídavek větší, reakce se začala jednak zpomalovat, ale kompozice začala měnit i viskozitu a tím se stala špatně tisknutelná na sítotisku. Změna barvy při degradaci kompozic s různým přídavkem činidla je na obr. 32. Před degradací měly vzorky azurovou barvu a po degradaci začaly blednout do světlých odstínů v závislosti na množství kalibračního činidla C.

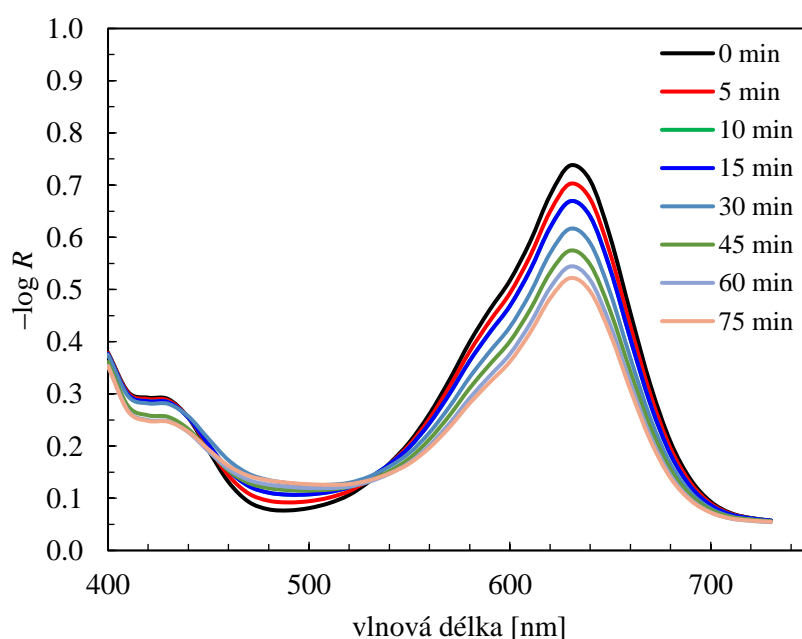


Obr. 31 Změna relativní optické hustoty pro kompozice BG_F, BG_F_0,3, BG_F_0,5, BG_F_0,8 a BG_F_1,0 v závislosti na přídavku kalibračního činidla C

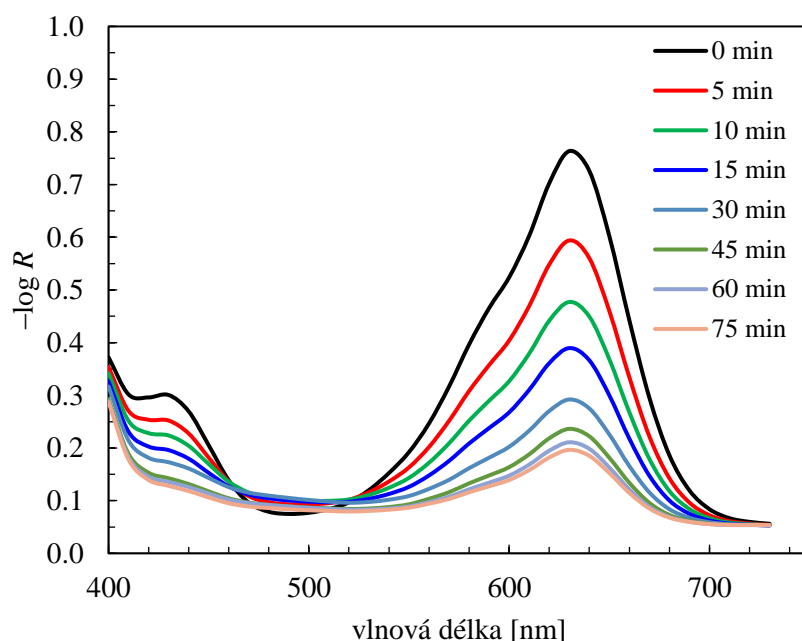


Obr. 32 Barevné škály kompozic s různým množstvím kalibračního činidla C pro BG

Spektra kompozice bez přídavku kalibračního činidla C během expozice ozonem jsou vidět na obr. 33. Nejlépe okem rozeznatelnou barevnou změnu a nejvyšší citlivost vůči ozonu měla kompozice s přídavkem 0,8 g kalibračního činidla C (BG_F_0,8). Na základě těchto výsledků byla kompozice BG_F_0,8 vyhodnocena jako optimální kompozice, jejíž reflektanční spektra během vystavení ozonu jsou na obr. 34. Kompozice má pík při 630 nm a po vyšších dávkách ozonu začíná klesat. Vlnová délka 630 nm a tvar píku před expozicí odpovídá azurové barvě. Po jednotlivých dávkách ozonu vrstva začíná postupně blednout, až na konci expozice vzniká šedo-zelono-modrá barva (obr. 32).



Obr. 33 Spektra kompozice BG_F bez přídavku kalibračního činidla C během expozice ozonem

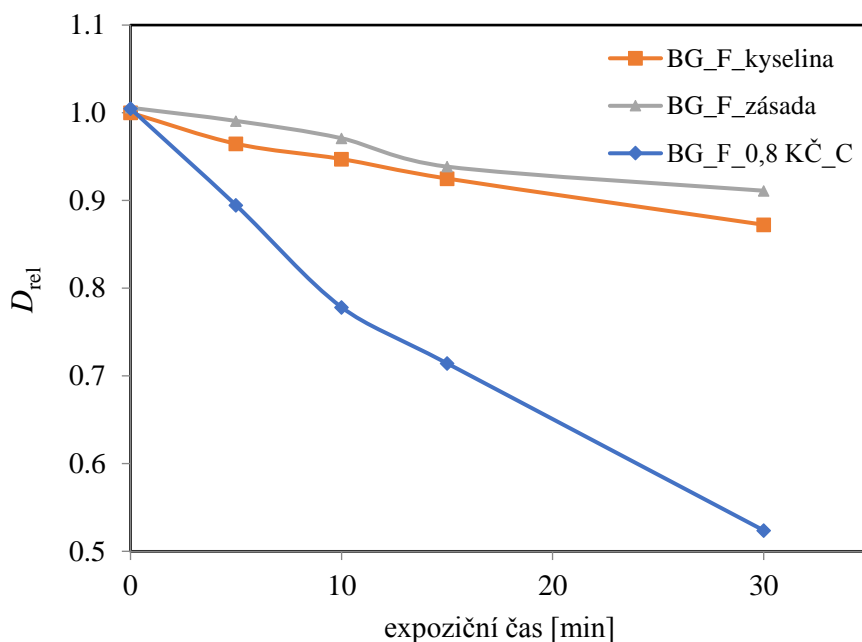


Obr. 34 *Spektra kompozice BG_F_0,8 během expozice ozonem*

4.2.3 Vliv pH na reakci

Další experimenty se zaměřily na to, jak pH ovlivňuje průběh reakce. Pro okyselení kompozice se použila kyselina octová a kalibrační činidlo F bylo použito jako zásada.

Konečná doba expozice u obou experimentů byla zvolena na 30 minut, s dávkou ozonu 33,77 ppm · h (w). V delší expozici se již nepokračovalo, jelikož blednutí bylo velice pomalé. U kyselých a zásaditých vzorků nedošlo ani po půl hodině k výrazné degradaci. Zásadité vzorky byly navíc výrazně světlejší než kompozice kyselé nebo bez úpravy pH. Změnu relativní optické hustoty kompozic kyselých, zásaditých a kompozice s optimálním množstvím kalibračního činidla C porovnává graf na obr. 35. Je patrné, že kompozice s optimálním množstvím kalibračního činidla C (BG_F_0,8) je vůči ozonu výrazně citlivější než kompozice s úpravou pH. Lze tedy říci, že výrazně okyselené a zásadité vzorky ztrácejí citlivost vůči ozonu a dochází ke zpomalení reakce.



Obr. 35 Změna relativní optické hustoty pro kompozice BG_F_kys., BG_F_zás. a BG_F_0,8 KČ_C v závislosti na pH

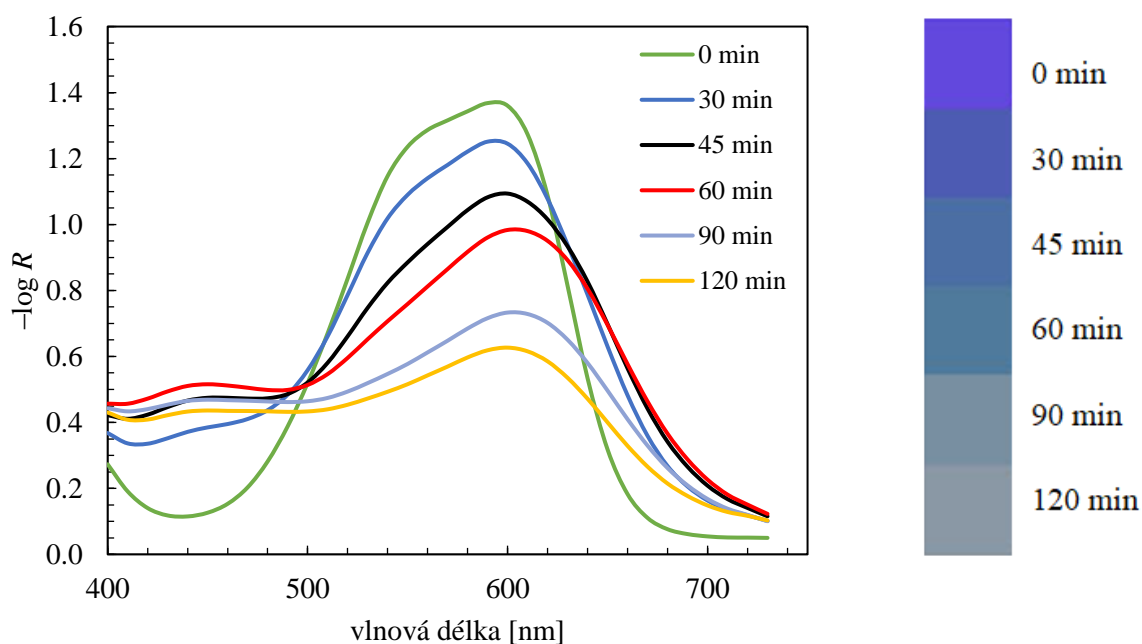
4.3 Ozonový dozimetr s barvivem Krystalová violet'

Podle studie sepsané v kapitole 2.2.1.2 se zvolila Krystalová violet' jako barvivo vhodné pro ozonové dozimetry. Krystalová violet' má podobnou strukturu jako barvivo Brilliant green, což lze pro srovnání vidět v tab. 11. Na základě těchto podobností jsou rozpustná ve stejném rozpouštědle i polymeru a při reakci s ozonem se chovají podobně. Při přípravě vzorků se vycházelo z kompozic připravovaných s barvivem Brilliant green a byly prováděny obdobné experimenty.

4.3.1 Vyhodnocení kompozice s roztokem polymeru CH

U kompozic natažených pomocí pravítka dle Bakera, s tloušťkou mokré vrstvy 90 μm , se experimentálně ověřovalo vhodné množství barviva. Optimální množství odpovídalo stejnému množství, jaké bylo použito v případě kompozice s Brilliant green. Pokud kompozice obsahovala velké množství barviva, následné odbarvení bylo pomalé a málo viditelné. Pokud bylo barviva málo, vrstva byla světlejší a degradace mezi jednotlivými dávkami nebyla tak viditelná.

Optimální množství barviva ze všech provedených experimentů obsahovala kompozice KV_CH_6. Tato kompozice byla vůči ozonu nejcitlivější. Spektra exponované kompozice jsou na obr. 36 spolu s barevnou škálou odpovídající jednotlivým ozonovým dávkám. Pík neexponované kompozice se nachází při vlnové délce 590 nm a odpovídá fialové barvě. Kompozice byla exponovaná ozonem celkem 120 minut s dávkou ozonu 135,08 ppm · h (w). Se zvyšující se dávkou ozonu v čase začal pík klesat a rozšiřovat se, což způsobilo změnu barvy do tmavě modrých odstínů. Po ještě větší dávce ozonu kompozice začala přecházet do šedo-modrých odstínů.



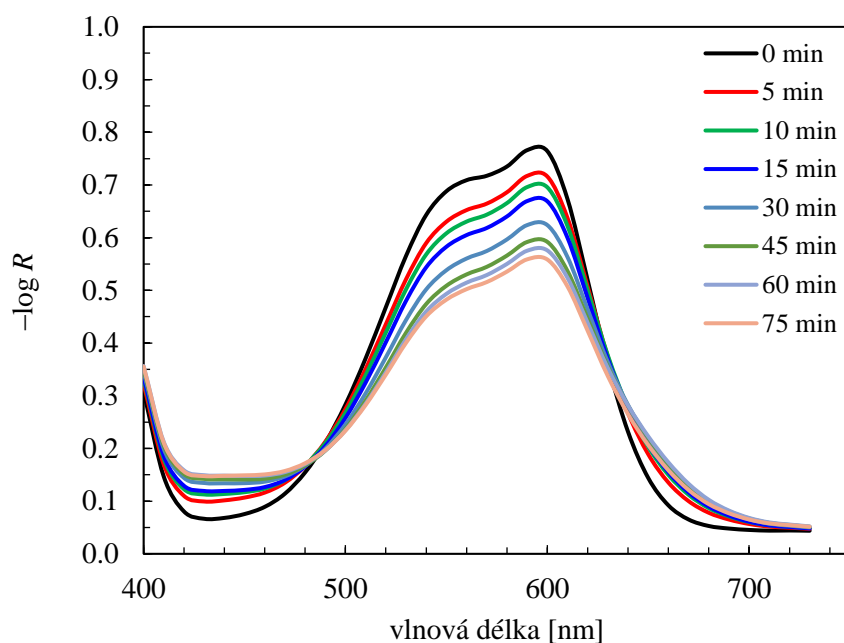
Obr. 36 Spektra kompozice KV_CH_6 během ozonové expozice a příslušná barevná škála. Vrstva byla natažena pomocí Bakerova pravítka s tloušťkou mokré vrstvy 90 μm

4.3.2 Vyhodnocení kompozice s roztokem polymeru F

Jak už bylo zmiňováno, další připravované vrstvy byly tisknuty na síťotisku a z toho důvodu se kompozice začaly připravovat s polymerem F, který byl pro tuto metodu tisku vhodnější. K polymeru F se navíc začalo přidávat kalibrační činidlo C, které zvyšovalo citlivost vůči ozonu. Dále se změnil postup přípravy oproti kompozicím obsahující polymer CH. Práškové plnivo A bylo rozptýleno v rozpouštědlech a vzniklá suspenze se pak navažovala k barvivu. Oproti vrstvám nataženým pravítkem dle Bakera byly natištěné vrstvy o něco světlejší z důvodu tenčí vrstvy.

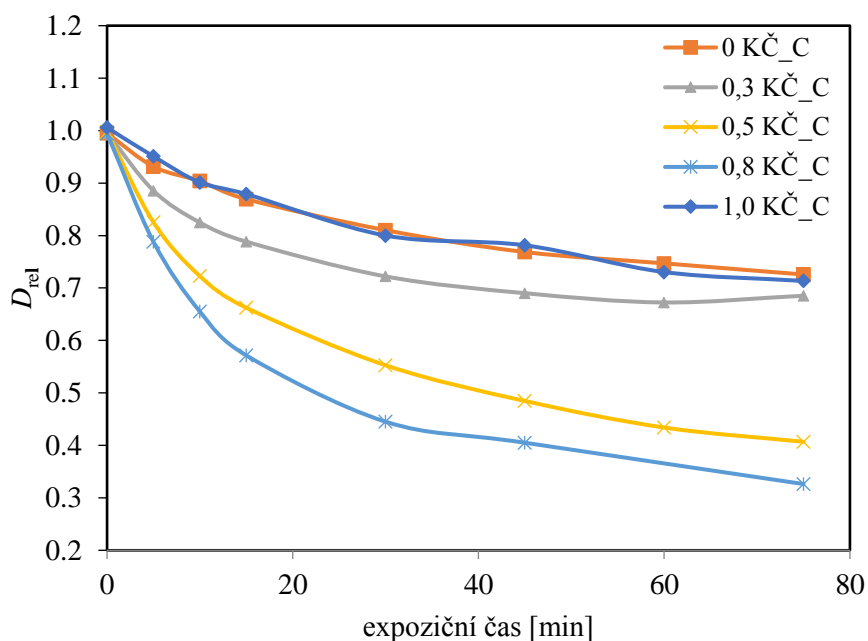
4.3.3 Vliv kalibračního činidla C na reakci

Kalibrační činidlo C mělo opět – stejně jako u kompozic s Brilliant green – velký vliv na průběh reakce. To pravděpodobně souvisí s jejich podobnou strukturou. Obr. 37 znázorňuje spektra kompozice KV_F bez přídavku kalibračního činidla C s největší optickou hustotou neozonevané kompozice při 590 nm. Se zvyšující se dávkou ozonu v čase klesala optická hustota. Na rozdíl od kompozic s polymerem CH nedocházelo k tak výraznému rozšiřování píku a fialová barva tedy pouzebledla do svých světlejších odstínů, bez přechodu do modrých barev. To je ilustrováno na obr. 40.



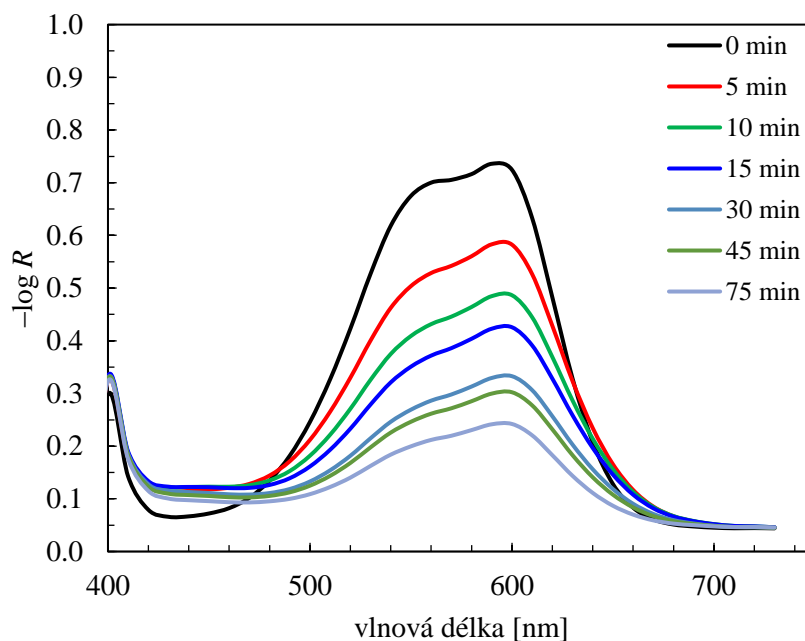
Obr. 37 Spektra kompozice KV_F během expozice ozonem bez kalibračního činidla C

Z grafu změny relativní optické hustoty zkoumaných vzorků (obr. 38) se dá vyčíst, že čím více kalibračního činidla C bylo přidáno, tím více byla vrstva k ozonu citlivější, což se projevilo na rychlosti degradace. Nejpomaleji degradovala vrstva bez přídavku činidla a nejrychleji degradovala kompozice s přídavkem 0,8 g kalibračního činidla C. Pokud bylo přidáno větší množství než 0,8 g, rychlost degradace se opět začala snižovat. Všechny vzorky v této sérii testování byly exponovány po dobu 75 minut, tedy byly vystaveny dávce ozonu $84,42 \text{ ppm} \cdot \text{h (w)}$.

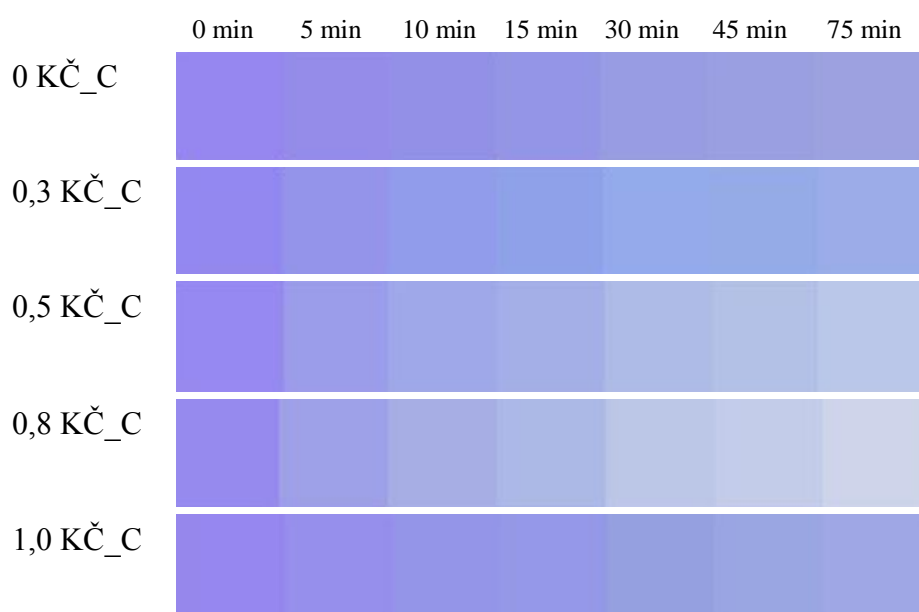


Obr. 38 Změna relativní optické hustoty pro kompozice KV_F, KV_F_0,3, KV_F_0,5, KV_F_0,8 a KV_F_1,0 v závislosti na přídavku kalibračního činidla C

Jako optimální byla vyhodnocena kompozice KV_F_0,8, která prokázala nejvyšší citlivost k ozonu. Spektra kompozice KV_F_0,8 lze vidět na obr. 39 s píkem ve vlnové délce 590 nm, což odpovídá fialové barvě. Se zvyšující se dobou expozice začala optická hustota klesat a vrstvy bledly do světle fialových odstínů. Při poslední dávce ozonu 84,42 ppm · h (w) měla vrstva fialovo-šedou barvu (obr. 40). Zpočátku byla doba expozice zvolena na 5 minut, jelikož kompozice měla tendenci degradovat ze začátku rychleji. Po 15 minutách expozice se rychlost degradace začala snižovat a interval expozice se prodloužil na 15 minut a poté až na 30 minut. Po každé dávce byly vzorky proměřeny spektrofotometrem.



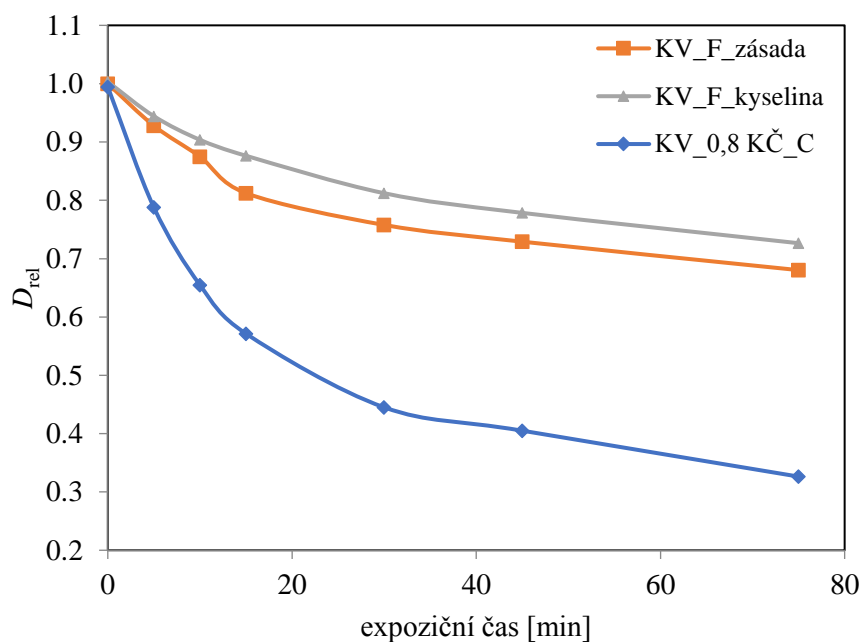
Obr. 39 Spektra kompozice KV_F_0,8 během expozice ozonem



Obr. 40 Barevné škály kompozic s různým množstvím kalibračního činidla C pro KV

4.3.4 Vliv pH na reakci

Z výsledků získaných ze změny relativní optické hustoty (obr. 41) se dá vyvodit, že vzorky obsahující kyselinu a zásadu nejsou tolik citlivé vůči ozonu, jako vzorky obsahující optimální množství kalibračního činidla C. Rychlost degradace oproti vzorku obsahující kalibrační činidlo C je výrazně pomalejší. Kyselé vzorky obsahovaly kyselinu octovou a zásadité vzorky obsahovaly kalibrační činidlo F. Rychlost degradace u obou kompozic, kterým bylo upravováno pH, je téměř stejná. Doba expozice trvala celkem 75 minut s dávkou ozonu $84,42 \text{ ppm} \cdot \text{h}$ (w). Dá se tedy říci, že pH nezpůsobuje větší citlivost kompozic vůči ozonu.



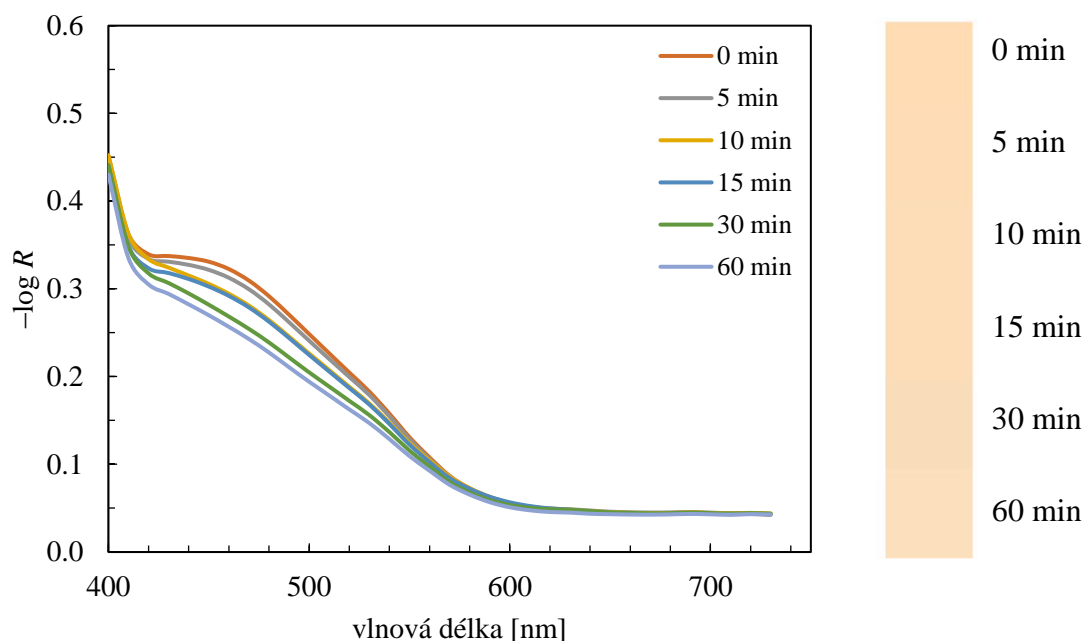
Obr. 41 Změna relativní optické hustoty pro kompozice KV_F_kys., KV_F_zás. a KV_F_0,8 KČ_C v závislosti na pH

4.4 Ozonový dozimetr s barvivem Orange I

Barvivo Orange I již bylo použito pro přípravu pasivního ozonového senzoru, publikovaného ve studii zabývající se vlivem pH na připravený senzor (kapitola 2.3.1.1). Na základě této studie byl připraven ozonový dozimetr v předchozí laboratorní činnosti. Vrstvy byly natahovány pomocí pravítka dle Bakera. Kompozice se skládala z laku CH, jakožto polymeru, rozpouštědly byly rozpouštědlo D a ethanol. Pro zlepšení reakce se používalo kalibrační činidlo F. V této práci bylo snahou optimalizovat složení kompozice tak, aby byla tisknutelná pomocí sítotisku. Nejprve se musel kvůli sítotiskové metodě zvolit nový polymer, jelikož lak CH nebyl vyhovující.

4.4.1 Vyhodnocení kompozice s roztokem polymeru F

Barvivo Orange I je rozpustné jak v ethanolu a rozpouštědlo D, tak i ve vodě. Zkoušely se proto připravovat dva druhy kompozice. V prvním typu se barvivo rozpouštělo v suspenzi práškového plniva A, ve kterém se nacházel ethanol a rozpouštědlo D. Byl použit roztok polymeru F, který se osvědčil při přípravě kompozice s barvivem Brilliant green a Krystalová violet. Spektra připravené kompozice OI_F jsou na obr. 42. Z grafu jasně vyplývá, že ani po hodinové expozici ozonem nedošlo k výrazné degradaci barviva. Kompozice byla navíc příliš světlá s téměř žlutou barvou, což je znázorněno barevnou škálou na obr. 42.



Obr. 42 Spektra kompozice OI_F během expozice ozonem s barevnou škálou

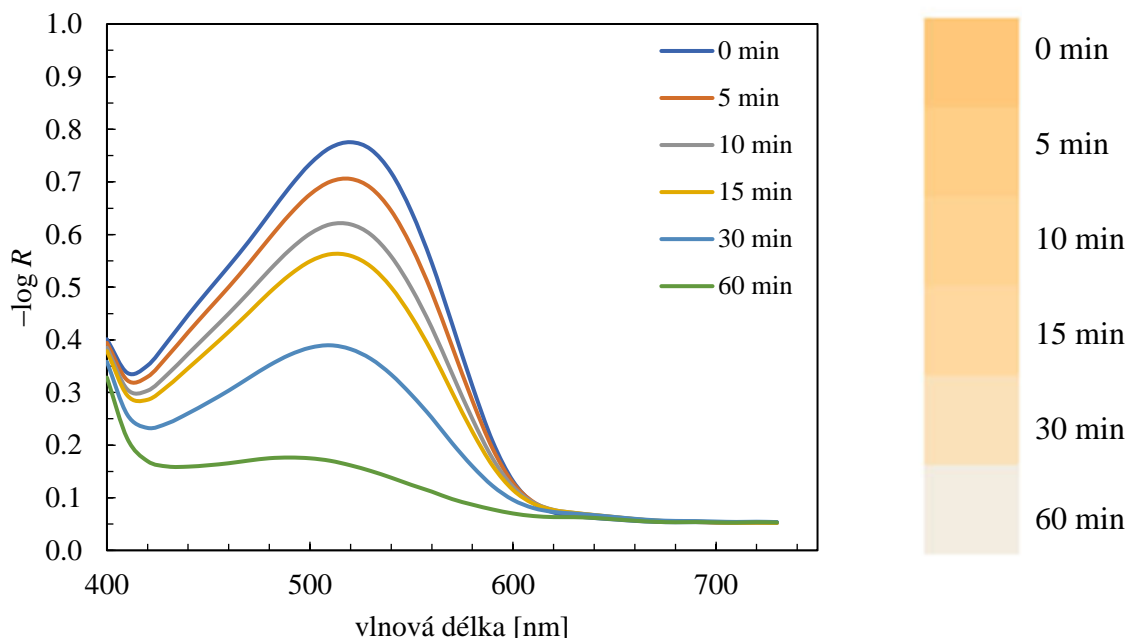
4.4.2 Vyhodnocení kompozice s roztokem polymeru E

Další možností bylo najít sítotiskový polymer rozpustný ve vodě a v něm rozpustit barvivo. Tyto požadavky splňoval polymer E, ze kterého byl připraven jeho roztok. Na základě předchozích laboratorních výsledků bylo zjištěno, že po přidání kalibračního činidla F dojde ke zvýraznění, či ke změně žluto-oranžové barvy dozimetru. To se potvrdilo a po přidavku kalibračního činidla F barva kompozice přecházela do tmavších odstínů oranžové.

Dále byl zkoumán vliv kalibračního činidla C, který v případě kompozic obsahující Brilliant green a Krystalovou violet, způsobil vyšší citlivost kompozic a lepší viditelnou změnu mezi jednotlivými dávkami ozonu. V tomto případě však kalibrační činidlo C způsobilo špatnou přilnavost vytištěných vrstev k substrátu a vzorky se nedaly použít ani k expozici. Kalibrační činidlo C při přípravě těchto kompozic nebylo vůbec vhodné.

Jako optimální ze všech připravovaných kompozic se projevila kompozice OI_E_0,5 KČ_F. Kompozice obsahovala roztok polymeru E a přídavek kalibračního činidla F způsobující změnu barvy. Spektra kompozice jsou znázorněna v grafu na 0 s píkem

při 520 nm, které odpovídají oranžové barvě. Se zvyšující se dávkou ozonu se pík začal snižovat a docházelo tak k blednutí oranžové barvy do svých světlých odstínů, což bylo způsobeno degradací barviva vlivem ozonu. Spolu s grafem je na 0 znázorněna barevná škála pro jednotlivé dávky ozonu.



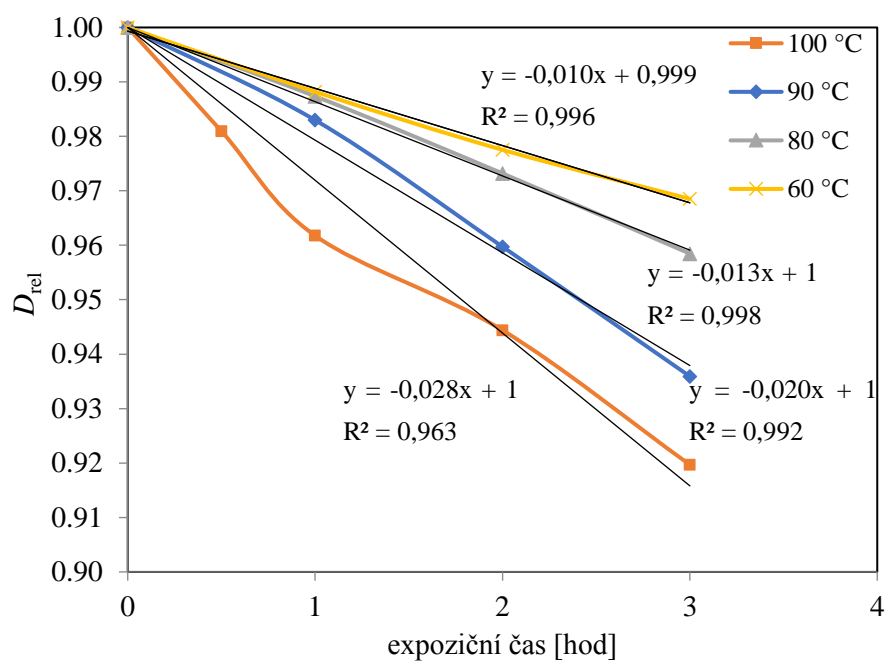
Obr. 43 Spektra kompozice OI_E_0,5 KČ_F během expozice ozonem s barevnou škálou

4.5 Vyhodnocení testů stárnutí a jejich podmínek na skladovatelnost dozimetru

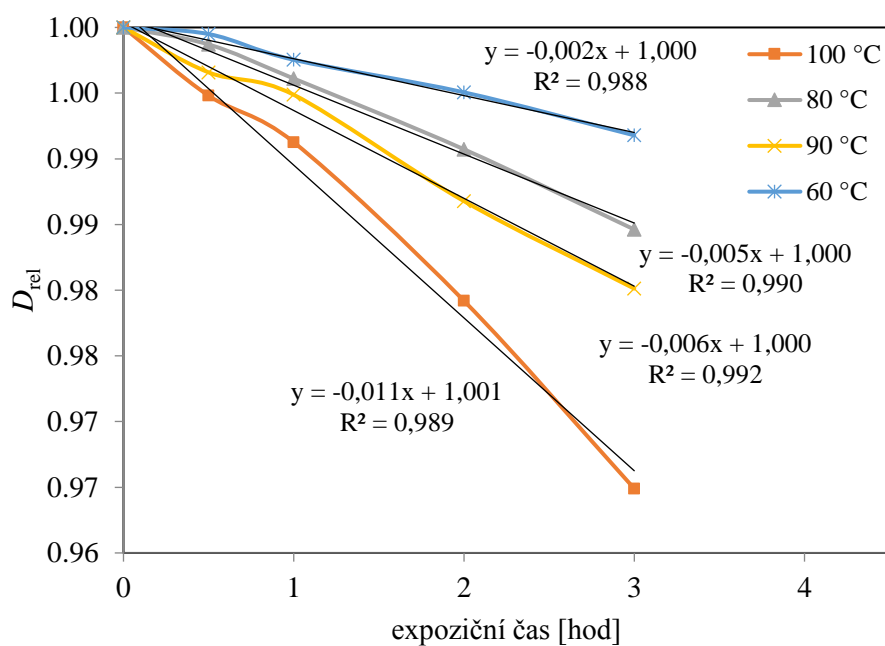
4.5.1 Vyhodnocení teplotního, Arrheniova testu

V tomto experimentu se vybraly od každé barvy optimální kompozice, tedy BG_F_0,8, KV_F_0,8 a OI_E_0,5 KČ_F. Tyto kompozice byly vystavovány teplotám 100, 90, 80 a 60 °C po dobu 0,5, 1, 2 a 3 hodin. Vzorky byly vystavovány teplotám v uzavřeném plastovém průhledném sáčku, ve kterém by se reálně skladovaly. Po testu byla všem vzorkům změřena reflektanční spektra a vypočítané barvové souřadnice.

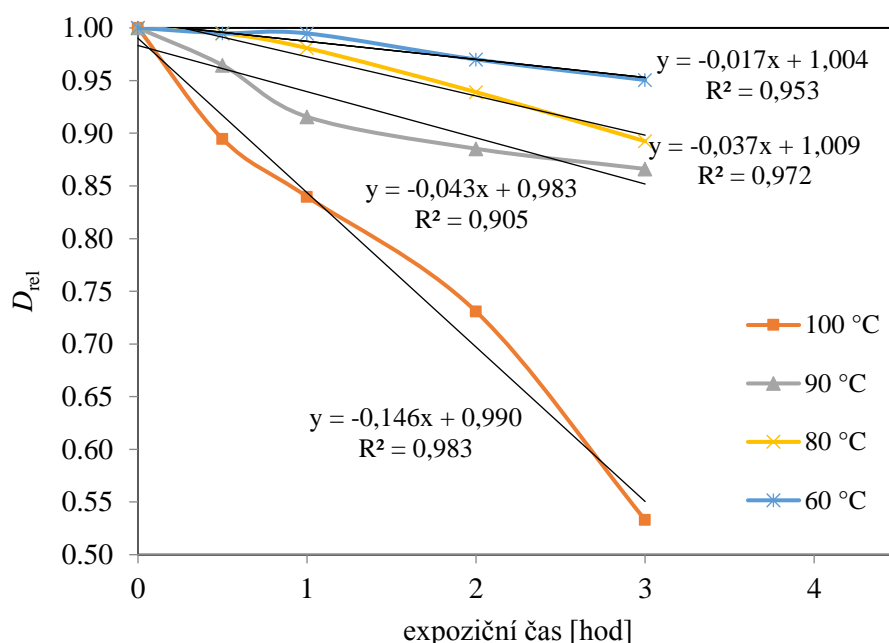
Změřená data byla zpracována pro každé barvivo do grafů závislosti relativní optické hustoty na expozičním čase, které jsou znázorněné na obr. 44 pro Brilliant green, na obr. 45 pro Krystalovou violet a na obr. 46 pro Orange I. Na základě získaných výsledků je možné vyvodit závěr, že u všech barviv nejrychleji degradovaly vzorky při nejvyšších teplotách a se snižováním teplot se degradace zpomalovala. K největšímu poklesu došlo u Orange I, kdy při 100 °C po 3 hodinách optická hustota klesla téměř o 50 % z původní hodnoty. Nejméně se změnila barva kompozice s Krystalovou violetí, kdy při nejvyšší teplotě 100 °C a 3 hodinách testování se optická hustota změnila jen o téměř 3 %. U kompozice obsahující barvivo Brilliant green se po 3 hodinách v prostředí 100 °C změnila optická hustota o 9 %.



Obr. 44 Změna relativní optické hustoty vzorků obsahující Brilliant green po teplotním testu



Obr. 45 Změna relativní optické hustoty vzorků obsahující Krystalovou violet po teplotním testu



Obr. 46 Změna relativní optické hustoty vzorků obsahující Orange I po teplotním testu

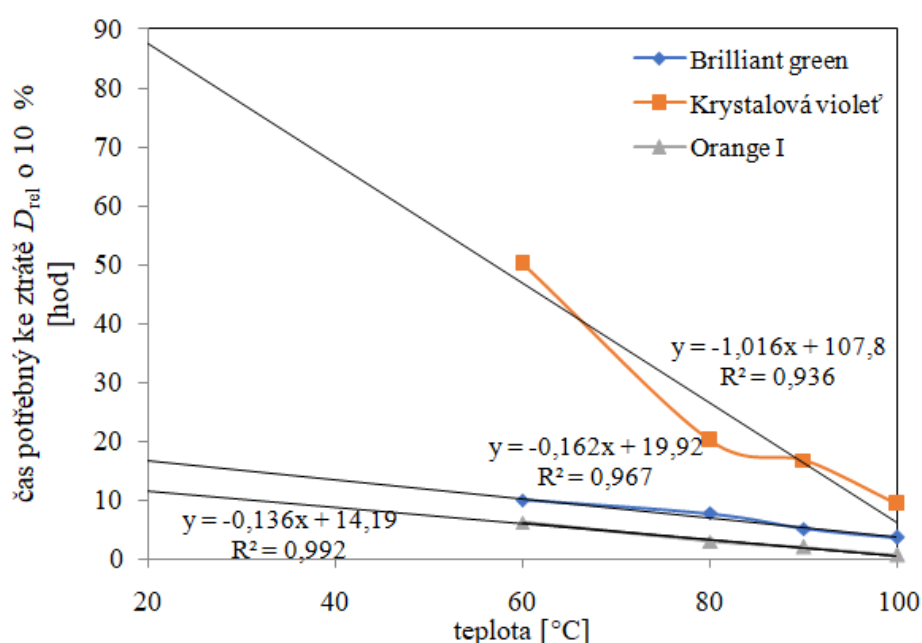
Z takto vytvořených grafů se poté zvolila specifická hodnota charakterizující ztrátu původní optické hustoty o 10 %. V hodnotě poklesu optické hustoty o 10 %, tedy v relativní optické hustotě 0,9, se pomocí rovnice regrese vypočetl čas, za jak dlouho k této změně dojde. Vypočtený čas se poté vynesl do grafu závislosti času, který je potřebný pro změnu relativní optické hustoty o 10 % na teplotě. To se provedlo pro všechny teploty a kompozice a tím se získal kompletní graf, který umožňuje extrapolaci na laboratorní teplotu (obr. 47).

Ukázky výpočtů časů potřebných ke ztrátě původní relativní optické hustoty (D_{rel}) o 10 % pro 60, 80, 90 a 100 °C pro kompozici s Brilliant green. Hodnoty časů pro všechny teploty a kompozice s různými barvivy jsou uvedeny v tab. 12.

60 °C	80 °C	90 °C	100 °C
$y = -0,010x + 0,999$	$y = -0,013x + 1$	$y = -0,02x + 1$	$y = -0,028x + 1$
$x = \frac{-y + 0,999}{0,010}$	$x = \frac{-y + 1}{0,013}$	$x = \frac{-y + 1}{0,020}$	$x = \frac{-y + 1}{0,028}$
$x = \frac{-0,9 + 0,999}{0,010}$	$x = \frac{-0,9 + 1}{0,013}$	$x = \frac{-0,9 + 1}{0,02}$	$x = \frac{-0,9 + 1}{0,028}$
$x = 9,90 \text{ hod}$	$x = 7,69 \text{ hod}$	$x = 5,00 \text{ hod}$	$x = 3,57 \text{ hod}$

Tab. 12 Časy potřebné pro snížení relativní optické hustoty o 10 %, pro různé teploty a barviva

Teplota [°C]	Čas potřebný ke ztrátě D_{rel} o 10 % [hod]		
	Brilliant green	Krystalová violet'	Orange I
100	3,57	9,18	0,62
90	5,00	16,67	1,93
80	7,69	20,00	2,94
60	9,90	50,00	6,12



Obr. 47 Změna relativní optické hustoty vzorků obsahující barviva Brilliant green, Krystalovou violet' a Orange I po teplotním testu

Z grafu, který je na obr. 47, byly vypočteny časy z rovnic regresí, potřebné k degradaci barviva o ztrátu relativní optické hustoty o 10 % pro teplotu 20 °C. Pro přehlednost jsou časy s odpovídajícím barvivem uvedeny v tab. 13. Výpočty časů pro jednotlivá barviva:

Brilliant green

$$y = -0,162x + 19,92$$

$$y = -0,162 \cdot 20 + 19,92$$

$$y = 16,68 \text{ hod}$$

Krystalová violet'

$$y = -1,016x + 107,8$$

$$y = -1,016 \cdot 20 + 107,8$$

$$y = 87,48 \text{ hod}$$

Orange I

$$y = -0,136x + 14,9$$

$$y = -0,136 \cdot 20 + 14,9$$

$$y = 11,47 \text{ hod}$$

Tab. 13 Časy potřebné pro ztrátu relativní optické hustoty o 10 % pro všechna barviva při 20 °C

Barvivo	Čas potřebný ke ztrátě $D_{rel}10\%$, pro 20 °C [hodina]
Brilliant green	16,68
Krystalová violet	87,48
Orange I	11,47

Na základě získaných výsledků se dá říci, že nejrychleji poklesne hodnota relativní optické hustoty o 10 % u barviva Orange I, a to za téměř 11,5 hodin. Nejpomaleji by došlo ke ztrátě optické hustoty o 10 % oproti původní hodnotě u Krystalové violeti, a to za 87,5 hodin. U barviva Brilliant green by to trvalo 16,7 hodin. Z laboratorní praxe se nicméně ví, že pokud se barvivo bude uchovávat v uzavřeném plastovém sáčku ve tmě, ke ztrátě optické hustoty o 10 % v rámci vypočtených časů určitě nedojde. Dá se tedy předpokládat, že barviva se tepelně rozkládají a Arrheniův test není vhodný pro vyhodnocení dlouhodobého skladování ve tmě.

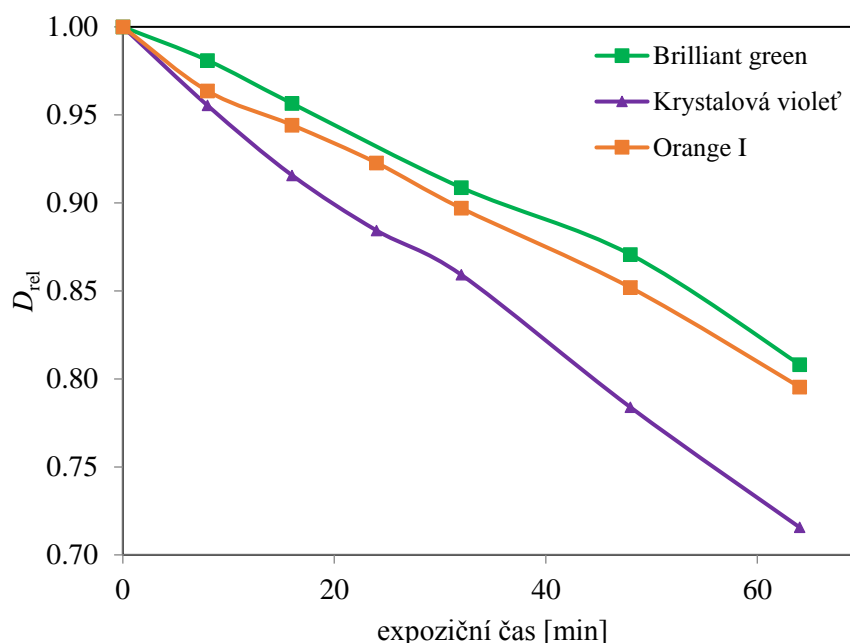
Každý vzorek byl po teplotním testu ozonován, aby se zjistilo, jestli vystavení vzorků vysokým teplotám způsobí změnu rychlosti degradace dozimetru. Ze získaných výsledků je možné dojít k závěru, že pokud je vzorek vystaven vyšším teplotám (60 °C a více), reakce budou probíhat odlišně než za laboratorních teplot. I přesto, že už při 60 °C se průběh degradace téměř podobal laboratorním teplotám, je však lepší nevystavovat dozimetr teplotám vyšším než je 60 °C. Koncentrace ozonu by mohly být pak špatně odečteny, pokud by dozimetr změnil barvu vlivem tepla, a ne vlivem koncentrace ozonu.

4.5.2 Vyhodnocení ozařovaných vzorků ve sluneční komoře Q-SUN

Cílem tohoto testu bylo zjistit stabilitu dozimetru vystaveného slunečnímu záření. Ve sluneční komoře Q-SUN byly vzorky vystaveny podmínkám, které odpovídají slunečnímu záření v pravé poledne při jasné obloze v našich zeměpisných šířkách.

Pro testování se opět vybraly optimální kompozice od každého dozimetru. Vzorky byly ozařovány celkem 64 minut v 8 nebo 16minutových intervalech. Graf změny relativní optické hustoty pro všechny typy dozimetrů znázorňuje obr. 48. Z grafu lze vyčíst, že nejcitlivější vůči slunečnímu záření je kompozice obsahující Krystalovou violet, které více jak po hodině záření poklesla relativní optická hustota o 30 % z původní hodnoty. Nejméně citlivá je kompozice s Brilliant green a téměř ke stejnému poklesu došlo u barviva Orange I. U obou kompozic poklesla optická hustota přibližně o 20 %.

Z výsledků je patrné, že kdyby byly vzorky vystaveny slunečnímu záření, došlo by po čase k jejich odbarvení. Proto je vhodné uchovávat vzorky mimo přímé sluneční záření, ideálně nevystavovat vzorky slunci vůbec.

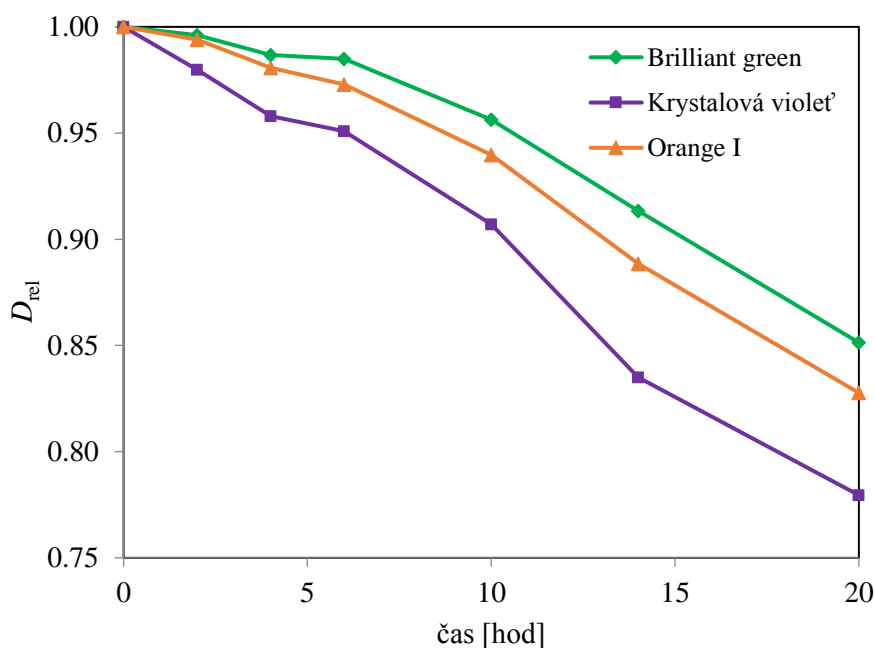


Obr. 48 Změna relativní optické hustoty po ozáření vzorků ve sluneční komoře Q-SUN simulující sluneční záření v polednes intenzitou záření $0,47 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$ při 340 nm

4.5.3 Vyhodnocení ozařovaných vzorků LED svítidlem

Posledním testem pro zjištění podmínek skladovatelnosti bylo ozařování vzorků interiérovým osvětlením pomocí LED svítidla. Intenzita záření byla 5000 lx s dobou ozařování 20 hodin, tedy s osvitem $100 \text{ klx} \cdot \text{h}$. Osvit (dávka světla) $100 \text{ klx} \cdot \text{h}$ při průměrném osvětlení v interiéru 450 lx po dobu 12 hodin každý den, kde by dozimetry reagovaly změnou barvy na přítomný přízemní ozon, odpovídá 19 dnům. Během této doby by už dozimetry reagovaly na přízemní ozon v koncentraci $20 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, což za 19 dní odpovídá dávce ozonu $9,12 \text{ mg} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$, tedy dobře detekovatelné barevné změně ozonového dozimetru. Tato dávka odpovídá přibližně 7 min expozice v ozonové komoře v popsáných experimentálních podmínkách (kap. Výpočet dávky ozonu). S ohledem na změnu optické hustoty, odpovídající uvedené dávce ozonu, je potřebné dozimetry chránit i před viditelným světlem.

Pro testování se vybraly optimální kompozice od každého barviva. Rychlost degradace barviv znázorňuje obr. 49. Z grafu je vidět, že nejrychleji degradovala kompozice s Krystalovou violetí, kdy relativní optická hustota klesla o 22 % z původní hodnoty. U barviva Orange I poklesla relativní optická hustota téměř o 17 %. Pro Brilliant green poklesla optická hustota nejméně, a to o 15 %.



Obr. 49 Změna relativní optické hustoty po ozáření vzorků LED svítidlem s osvitem 100 klx·h

4.6 Postup testování připravených dozimetrů

U vyrobených dozimetrů byla testována kvalita tisku, za účelem zajistit kvalitní a reprodukovatelný tisk každé připravované šarže. Testované byly dozimetry s barvivem Brilliant green a Krystalová violet'.

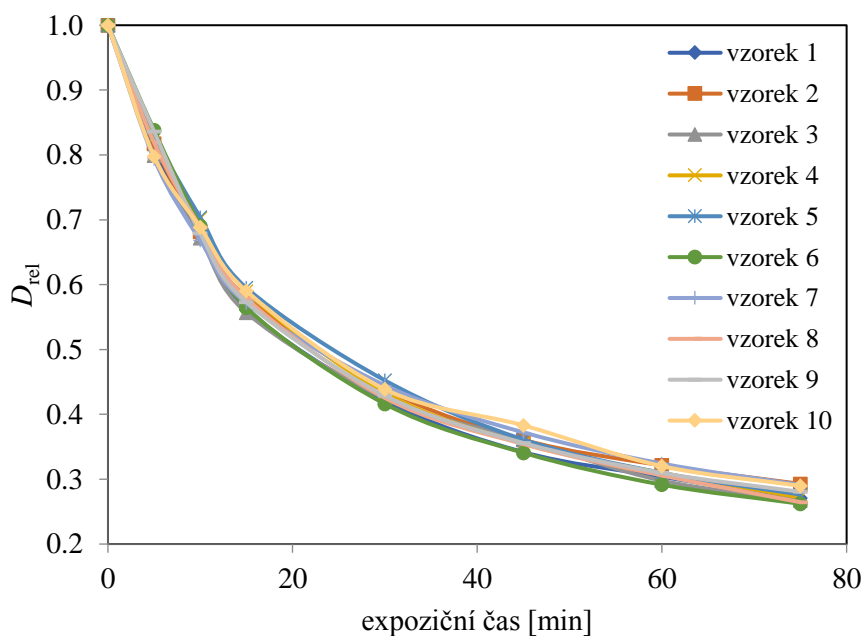
Testování probíhalo tak, že se kompozice natiskly na substráty množství 50 kusů. Z 50 vytištěných vzorků se náhodně vybralo 10 kusů. Z těchto 10 kusů se vystříhl na náhodném místě čtvereček o velikosti 2×2 cm, kterému byla pomocí spektrofotometru změřena reflektanční spektra a barvové souřadnice $L^*a^*b^*$. Po změření náhodně vybraných vzorků byly následně exponovány ozonem, aby se zjistilo, zda reakce probíhají stejně.

V tab. 14 byly vypočteny barvové odchylky na základě barvových souřadnic a byla jim přiřazena neshoda barvy vůči prvnímu změřenému vzorku. Barvová odchylka je geometrická vzdálenost mezi dvěma barvami. Podle definice začíná být neshoda dvou barev mírně rušící od hodnot barvové odchylky 4,0 do 8,0. Rušící neshoda dvou barev je charakterizovaná hodnotou barvové odchylky větší než 8,0. Pokud má barvová odchylka hodnoty do 2,0 jsou porovnávány barvy v barevné shodě. Pokud se hodnoty barvové odchylky pohybují v intervalu od 2,0 do 4,0 je rozdíl barev vnímán jen při přímém porovnání. Barvové odchylky u Brilliant green se pohybovaly v intervalu od 0,0 do 1,2, tedy byly v barevné shodě. Barvivo Krystalová violet' mělo neshodu dvou barev o něco větší, kdy se interval barvové odchylky pohyboval v rozmezí od 0,0 do 2,1. Vzorky byly v barevné shodě s výjimkou jednoho vzorku, u kterého byl rozdíl barev vnímán jen při přímém porovnání.

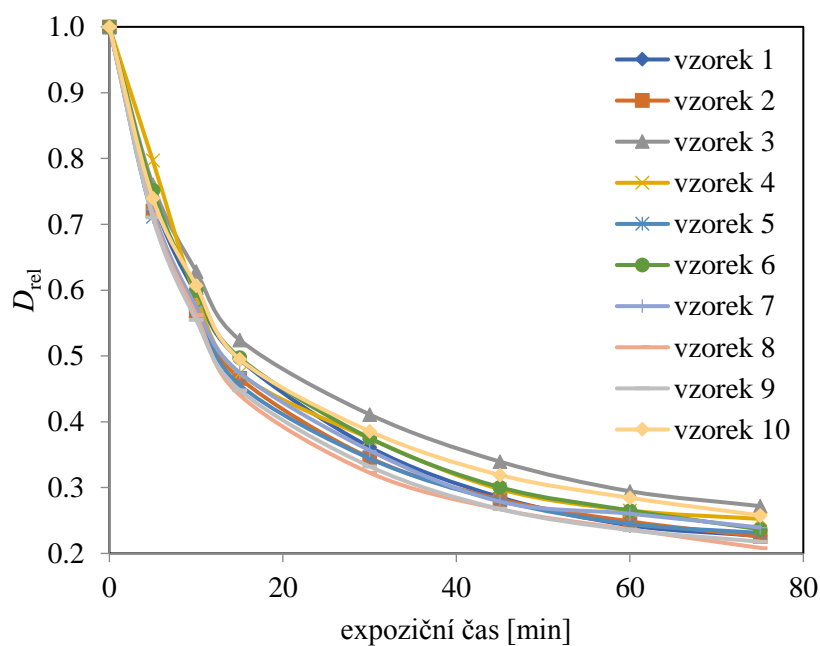
Tab. 14 Barvové odchylky při testování kvality tisku s barvivy Brilliant green a Krystalová violet'

Brilliant green			Krystalová violet'		
Vzorek	ΔE^*_{ab}	Rozdíl barev	Vzorek	ΔE^*_{ab}	Rozdíl barev
1	0,0	Shoda barev	1	0,0	Shoda barev
2	1,2	Shoda barev	2	0,9	Shoda barev
3	0,5	Shoda barev	3	0,8	Shoda barev
4	0,2	Shoda barev	4	1,2	Shoda barev
5	0,3	Shoda barev	5	0,7	Shoda barev
6	0,4	Shoda barev	6	0,6	Shoda barev
8	0,2	Shoda barev	8	2,1	Při přímém porovnání
9	1,0	Shoda barev	9	0,7	Shoda barev
10	0,8	Shoda barev	10	0,7	Shoda barev

Deset náhodně vybraných a změřených vzorků bylo exponováno ozonem po dobu 75 minut. Výsledky ozonové expozice pro vzorky Brilliant green jsou na obr. 50. Na základě grafu se dá usoudit, že reakce probíhala téměř stejně. Obr. 51 znázorňuje změnu relativní optické hustoty na čase pro Krystalovou violet', kde se rychlost degradace všech vzorků mírně liší. Podle výsledků se dá říci, že Brilliant green vykazuje o něco přesnější tisk než Krystalová violet'.



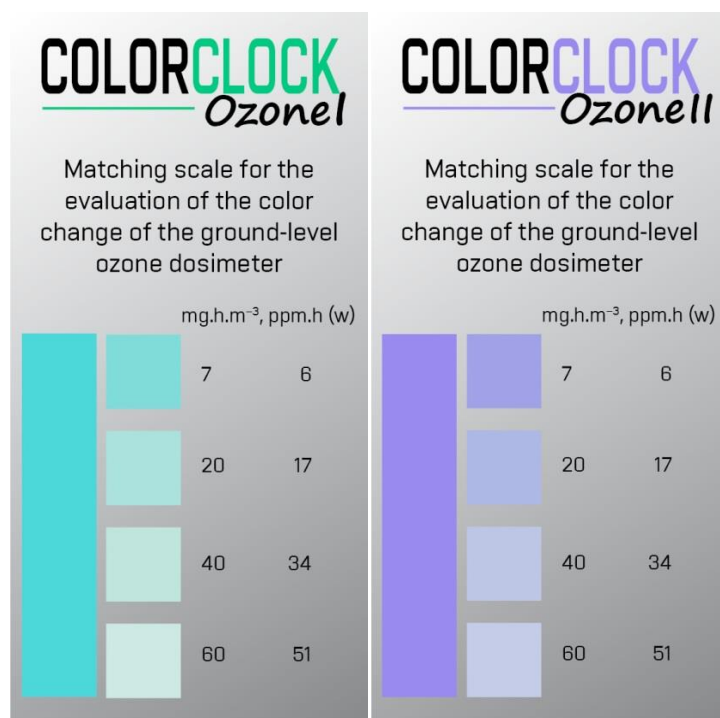
Obr. 50 Rychlost degradace dozimetru s Brilliant green pro deset náhodně vybraných vzorků



Obr. 51 Rychlost degradace dozimetru s Krystalovou violet pro deset náhodně vybraných vzorků

4.7 Funkční dozimetr

Jako optimální kompozice pro přípravu ozonových dozimetrů byly vyhodnoceny kompozice BG_F_0,8 pro barvivo Brilliant green a KV_F_0,8 pro Krystalovou violet. Byla vytištěna série dozimetrů adjustovaných na kartu s etalonem. Etalony s přiloženými dozimetry jsou na obr. 52.



Obr. 52 Dozimetry s adjustovaným etalonem

5 ZÁVĚR

Na základě teoretických poznatků, získaných z teoretické části práce, byly s použitím barviva Brilliant green a Krystalová violet připraveny jednorázové tištěné ozonové dozimetry. Připravované kompozice pro tisk ozonových dozimetrů byly optimalizované pro rychlou změnu barvy, indikující dávku ozonu. Optimalizace byla založena na hledání vhodných látek a jejich optimálního množství. První připravované kompozice se nanášely pomocí pravítka dle Bakera a poté se nakalibrovaly na sítotiskový proces, který byl zvolen jako hlavní tisková metoda. Navázalo se na kompozici připravovanou v předchozí laboratorní činnosti, jejíž složení bylo opět optimalizováno pro sítotiskovou metodu.

Optimalizované tištěné jednorázové dozimetry byly testovány na vliv slunečního záření, viditelného světla a teplotních podmínek, aby se zjistily vhodné podmínky pro dlouhodobé skladování. Zjistilo se, že pokud byly dozimetry vystavovány přímému slunečnímu záření, došlo k výraznému úbytku relativní optické hustoty. Dále byly dozimetry ozařovány LED svítidlem, jež simuloval podmínky běžného interiérového osvětlení, u kterého opět došlo k úbytku relativní optické hustoty. I přesto, že úbytek nebyl tak výrazný jako v případě slunečního záření, k degradaci barviva docházelo. Při vystavování dozimetrů různým teplotám se přišlo na to, že barviva jsou teplotně labilní, a že nelze použít Arrheniův temnostní test pro zjištění dlouhodobých podmínek skladování. Zjistilo se také, že není vhodné vystavovat dozimetry teplotám vyšším než 60 °C, jelikož by mohlo dojít k degradaci barviva vlivem vysokých teplot, a ne přítomností ozonu. Na základě provedených stabilitních testů je možné konstatovat, že vzorky nesmí být vystavovány přímému slunečnímu záření, interiérovému osvětlení a teplotám vyšším než 60 °C.

Na základě optimalizace složení dvou typů dozimetrů byl vytištěn větší počet dozimetrů sítotiskovou technikou a byl proveden test reakce s ozonem. Bylo náhodně vybráno deset vzorků, kterým se změřily barvové souřadnice pro zjištění případné neshody neexponovaných dozimetrů ozonem. Zjistilo se, že barvová odchylka u dozimetrů s Brilliant green ΔE_{ab} byla menší než 2,0, což odpovídá barevné shodě tištěných dozimetrů. Barvové odchylky u vzorků Krystalové violeti byly také v barevné shodě, s výjimkou jednoho vzorku, u kterého byl rozdíl barev vnímán jen při přímém pozorování. To znamená, že sítotiskovou technikou je možné připravit dozimetry stejné kvality a barvová odchylka není významná. Tyto vzorky byly následně vystaveny ozonu, aby se zjistilo, jestli reakce mezi suchou vrstvou dozimetru a ozonem probíhá vždy stejně. Byla vytištěna série srovnávacích etalonů, na které byly nalepeny vytištěné ozonové dozimetry.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. O'Keeffe S, Fitzpatrick C, Lewis E. An optical fibre based ultra violet and visible absorption spectroscopy system for ozone concentration monitoring. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2007;125(2):372-378.
2. Nikolaev IV, Ochkin VN, Khadzhiiskii FY, Tskhai SN, Chirkin VF. Atmospheric ozone concentration measurement by UV light-emitting diode radiation absorption. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*. 2013;40(2):50-53.
3. Teranishi K, Shimada Y, Shimomura N, Itoh H. Investigation of Ozone Concentration Measurement by Visible Photo Absorption Method. *Ozone: Science & Engineering*. 2013;35(3):229-239.
4. Christopher R. Accuracy of High Concentration Ozone Photometry. IOA IUVA World Congress & Exhibition; May 23-27, 2011; Paris.
5. Jiménez AM, Navas MJ, Galán G. Air Analysis: Determination of Ozone by Chemiluminescence. *Applied Spectroscopy Reviews*. 1997;32(1-2):141-149.
6. Ray JD, Stedman DH, Wendel GJ. FAST CHEMILUMINESCENT METHOD FOR MEASUREMENT OF AMBIENT OZONE. *Analytical Chemistry*. 1986;58(3):598-600.
7. Felix EP, Filho JP, Garcia G, Cardoso AA. A new fluorescence method for determination of ozone in ambient air. *Microchemical Journal*. 2011;99(2):530-534.
8. Cesarino I, Moraes FC, Machado SAS, PassarettiFilho J, Cardoso AA. A New Indirect Electrochemical Method for Determination of Ozone in Water Using Multiwalled Carbon Nanotubes. *Electroanalysis*. 2011;23(6):1512-1517.
9. Knake R, Hauser PC. Sensitive electrochemical detection of ozone. *Analytica Chimica Acta*. 2002;459(2):199-207.
10. Stergiou DV, Stergiopoulos T, Falaras P, Prodromidis MI. Solid redox polymer electrolyte-based amperometric sensors for the direct monitoring of ozone in gas phase. *Electrochemistry Communications*. 2009;11(11):2113-2116.
11. Chatzivasiloglou E, Stergiopoulos T, Kontos AG, Alexis N, Prodromidis M, Falaras P. The influence of the metal cation and the filler on the performance of dye-sensitized solar cells using polymer-gel redox electrolytes. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*. 2007;192(1):49-55.
12. Barsan N, Koziej D, Weimar U. Metal oxide-based gas sensor research: How to? *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007;121(1):18-35.
13. Korotcenkov G, Blinov I, Ivanov M, Stetter JR. Ozone sensors on the base of SnO₂ films deposited by spray pyrolysis. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2007;120(2):679-686.
14. Bender M, Fortunato E, Nunes P, et al. Highly sensitive ZnO ozone detectors at room temperature. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters*. 2003;42(4B):L435-L437.
15. Ryabtsev SV, Ievlev VM, Samoylov AM, Kushev B, Soldatenko SA. Microstructure and electrical properties of palladium oxide thin films for oxidizing gases detection. *Thin Solid Films*. 2017;636:751-759.
16. Guerin J, Bendahan A, Aguir K. A dynamic response model for the WO₃-based ozone sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2008;128(2):462-467.
17. Wartburg AF, Axelrod HD, Teck RJ, LaHue MD, Lodge JP. Effect of pH on the stoichiometry of the iodometric determination of ozone. *Analytical Chemistry*. 1973;45(2):402-404.

18. Kudrle V. Praktikum z fyziky plazmatu.
https://is.muni.cz/el/1431/jaro2015/F8720/um/Studium_generace_ozonu.pdf.
Published 2015. Accessed.
19. Zahradník M. *Barviva používaná v technické praxi*. Praha: SNTL; 1986.
20. Gunes Y, Atav R, Namirti O. Effectiveness of ozone in decolorization of reactive dye effluents depending on the dye chromophore. *Textile Research Journal*. 2012;82(10):994-1000.
21. Yigit I, Eren S, Eren HA. Ozone utilisation for discharge printing of reactive dyed cotton. *Coloration Technology*. 2018;134(1):13-23.
22. Sevimli MF, Sarikaya HZ. Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2002;77(7):842-850.
23. Khuntia S, Majumder SK, Ghosh P. A pilot plant study of the degradation of Brilliant Green dye using ozone microbubbles: mechanism and kinetics of reaction. *Environmental Technology*. 2015;36(3):336-347.
24. Wu J, Gao H, Yao S, Chen L, Gao YW, Zhang H. Degradation of Crystal Violet by catalytic ozonation using Fe/activated carbon catalyst. *Separation and Purification Technology*. 2015;147:179-185.
25. Gao MP, Zeng ZQ, Sun BC, Zou HK, Chen JF, Shao L. Ozonation of azo dye Acid Red 14 in a microporous tube-in-tube microchannel reactor: Decolorization and mechanism. *Chemosphere*. 2012;89(2):190-197.
26. Shang K, Wang X, Li J, et al. Synergetic degradation of Acid Orange 7 (AO7) dye by DBD plasma and persulfate. *Chemical Engineering Journal*. 2017;311:378-384.
27. Alexy M, Voss G Fau - Heinze J, Heinze J. Optochemical sensor for determining ozone based on novel soluble indigo dyes immobilised in a highly permeable polymeric film. (1618-2642 (Print)).
28. Grosjean D, Whitmore PM, Demoor CP, Cass GR, Druzik JR. FADING OF ALIZARIN AND RELATED ARTISTS PIGMENTS BY ATMOSPHERIC OZONE - REACTION-PRODUCTS AND MECHANISMS. *Environmental Science & Technology*. 1987;21(7):635-643.
29. Ando M. Recent advances in optochemical sensors for the detection of H₂, O₂, O₃, CO, CO₂ and H₂O in air. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*. 2006;25(10):937-948.
30. Maruo YY, Akaoka K, Nakamura J. Development and performance evaluation of ozone detection paper using azo dye orange I: Effect of pH. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2010;143(2):487-493.
31. Maruo YY, Kunioka T, Akaoka K, Nakamura J. Development and evaluation of ozone detection paper. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009;135(2):575-580.
32. Garcia G, Allen AG, Cardoso AA. A New and Simple Visual Technique Based on Indigo Dye for Determination of Ozone in Ambient Air. *Water Air and Soil Pollution*. 2014;225(2).
33. Ozone Test Paper. <https://www.amazon.com/Ozone-Test-Paper-Pack-12/dp/B006BCPFSS>. Accessed.
34. Air Sampling Solutions & Expertise, Ozone Test Sticks.
https://www.skinc.com/catalog/index.php?cPath=200000000_203000000_203000450&osCsid=d23e67c8f6bb9d09cf89891d34a18394. Accessed.
35. A.M.I. Services, Ozone Test Kits. <https://www.amiservices.us/ozone-test-kit.html>. Accessed.
36. O3zone, Eco Badge, Ozone test cards.
http://www.o3ozone.com/ozone_generators_air_purifiers/ozone_generators_air_water_purifiers/eco_badge_ozone_testers.htm. Accessed.

37. Online Digital Education Connection.
http://www.odec.ca/projects/2005/chia5a0/public_html/procedure.htm. Accessed.
38. Negative Ion Generators, Ozone Detector.
<https://www.negativeiongenerators.com/ozonedetector.html>. Accessed.
39. Veselý M. Materiálový tisk samočisticích vrstev.
<http://www.chempoint.cz/samocistici-povrchy>. Published 2012. Accessed.
40. Kaplanová M, kolektiv a. *Moderní polygrafie*. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů; 2009.
41. Panák J, Čeppan M, Dvonka V, et al. *Polygrafické minimum*. Bratislava: TYPOSET, s.r.o.; 2008.
42. Schneller T, Waser R, Kosec M, Payne D. *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin films*. Wien: Springer-Verlag; 2013.
43. Nádherný L. Ústav anorganické chemie VŠCHT, Vybavení laboratoře.
<https://uach.vscht.cz/vyzkum/oxidove-materialy/vybaveni>. Published 2016 Accessed.
44. Mansouri J, Yapit E, Chen V. Polysulfone filtration membranes with isoporous structures prepared by a combination of dip-coating and breath figure approach. *Journal of Membrane Science*. 2013;444:237-251.
45. Ossila, Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques.
<https://www.ossila.com/pages/spin-coating>. Accessed.
46. Chebil M. *Etude de films ultraminces de polystyrène par réflectivité des rayons X et ellipsométrie en fonction de leur exposition à du CO2* 2013.
47. Park J, Shin K, Changwoo L. *Roll-to-Roll Coating Technology and Its Applications: A Review*. 2016.
48. Eurotech, Coating Laminating Machinery Equipment. <https://www.eurotecusa.com/>. Accessed.
49. ZMEŠKAL O, ČEPPAN M, DZIK P. Barevné prostory a správabarev *Fakulta chemická, Vysokéučení technické v Brně*. 2002.
50. ISO 10977:1993 (E). *Processed photographic colour films and paper prints - Methods for measuring image stability: Illustration of Arrhenius calculation for dark stability*.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

VOC _s	Těkavé organické sloučeniny
NO _x	Oxidy dusíku
UV	Ultrafialové
VIS	Viditelné
IR	Infračervené
<i>I</i>	Intenzita záření zeslabená vzorkem
<i>I</i> ₀	Intenzita záření
ε	Molární absorpční koeficient
<i>c</i>	Koncentrace
<i>d, l</i>	Optická dráha
<i>c_N</i>	Koncentrace (za standardních podmínek)
<i>T_N</i>	Teplota za standardních podmínek
<i>P_N</i>	Tlak za standardních podmínek
CL	Chemiluminiscence
ITS	Indigotrisulfonát
PEO	Polymerní elektrolyt
BG	Brilliant green
MG	Malachite green
OI	Orange I
GC-MS	Plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem
KV	Krystalová violet
ppm	Parts per million
ppb	Parts per billion
L, PW	Plátňová vazba síťoviny (Leinwandbindung, plain weave)
K, TW	Keprová vazba síťoviny (Koperbindung, twil weave)
W, Y	Značení barvy síťoviny – bezbarvá (white), žlutá (yellow)
R2R	Roll-to-roll
Et-OH	Ethanol
R_D	Rozpouštědlo D
H ₂ O	Destilovaná voda
rP_A	Roztok polymeru A
rP_L	Roztok polymeru L
rP_CH	Roztok polymeru CH
rP_F	Roztok polymeru F
rR_E	Roztok polymeru E

PP_A	Práškové plnivo A
sPP_A	suspenze práškového plniva A
L_CH	Lak CH
KČ_C	Kalibrační činidlo C
KČ_F	Kalibrační činidlo F
R	Reflektance po expozici
R_0	Reflektance před expozicí
D_{rel}	Relativní optická hustota
H	Dávka ozonu
A	Absorbance
t	Čas
OI	Orange I
TEA	Triethanolamin
CIE	Mezinárodní komise pro osvětlení (Commission Internationale de l'Eclairage)
ΔE_{ab}	Barvová odchylka
$L^*a^*b^*$	Barvové souřadnice